
3 1761 04899261 4

OSTWALD'S KLASSIKER
EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.
Nr. 35.

VERSUCH,

DIE

BESTIMMTEN UND EINFACHEN VERHÄLTNISSE

AUFZUFINDEN,

NACH WELCHEN DIE BESTANDTHEILE DER UNORGANISCHEN NATUR MIT EINANDER VERBUNDEN SIND,

VON

JACOB BERZELIUS.

(1811—1812.)

WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

VERSUCH,

die

bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden,

nach welchen

die Bestandtheile der unorganischen Natur

mit einander verbunden sind,

von

JACOB BERZELIUS,

Prof. der Med. und Pharm. und Mitglied der königl. Akademie
zu Stockholm.

(1811—1812.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

Versuch,

die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind,

von

Jacob Berzelius.

Erste Hälfte. (*Gilb.* Ann. *37*. 1811.)

[**249**] Einer der berühmtesten Chemiker unseres Zeitalters, *Berthollet*, hat sich bemüht, bei seinen scharfsinnigen Forschungen über die Gesetze der chemischen Verwandtschaften darzuthun, dass [**250**] Körper sich nach unendlich vielen progressiven Verhältnissen mit einander verbinden können. Ein anderer Meister in der chemischen Wissenschaft, *Proust*, hat jedoch gegen ihn bewiesen, dass in der Natur keine solche unendliche Progressionen stattfinden, sondern dass alle zusammengesetzten, bestimmt charakterisirten Körper nur in einer einzigen, für immer unveränderlichen Proportion ihrer Grundstoffe existiren, und dass z. B., wenn ein Metalloxydul sich durch Vermehrung des einen seiner Bestandtheile, des Sauerstoffs, in ein Oxyd verwandelt, dieses durch einen Sprung zu einer andern fest bestimmten Menge Sauerstoffs geschieht, so dass an gar keine fortlaufende Reihe von Verbindungen zwischen der ersten und der letzten dieser Mengen zu denken ist. Die Wahrheit von *Proust*'s Bemerkung wird keinem erfahrenen Chemiker entgangen sein; nur wusste man bisher nicht, ob diese Sprünge für alle Körper nach einem und demselben Gesetze, oder nach unbestimmten, jedem Körper ganz eigenen Verhältnissen geschehen. Die Versuche,

welche ich hier mittheilen will, werden in der That auf einige allgemeine Gesetze für diese Verbindungen führen.

Ich bin zu dieser Untersuchung dadurch veranlasst worden, dass ich den Sauerstoffgehalt des Ammoniaks durch Rechnung zu finden suchte, wobei ich die Entdeckung machte, dass in allen salzsauren Salzen diejenige Menge von Basis, durch welche einerlei Menge von Salzsäure gesättigt ist, [**251**] die nämliche Menge Sauerstoff enthält*). Dieses traf auch bei den schwefelsauren Salzen ein, wenn ich die Rechnung nach *Bucholz*'s Analyse des schwefelsauren Baryts führte. Beide Reihen stimmten aber nicht mit einander überein; auch ergab sich dieses Verhalten nicht, wenn ich andere Bestimmungen als diese, und als *Bucholz*'s und *Rose*'s Analyse des salzsauren Silbers, zu Grunde legte. Ich fand ferner, dass in dem basischen salzsauren Blei und dem basischen salzsauren Kupfer die Säure durch 4 mal so viel Basis, als in den neutralen Salzen gesättigt ist.

Ich hoffte, den Grund eines so merkwürdigen Verhaltens durch genaue Untersuchung der Mischungen verschiedener hierher gehörender Körper zu entdecken. Während dieser Arbeiten kam mir *Nicholson*'s Journal, Nov. 1808, zur Hand, und darin *Wollaston*'s Versuche mit sauren Salzen, welche durch die Hypothese *Dalton*'s veranlasst worden waren, dass, wenn Körper sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden lassen, diese Verhältnisse immer durch die einfache [**252**] Multiplication des Gewichts des einen Körpers durch 1, 2, 3, 4 u. s. f. entstehen. *Wollaston*'s Versuche schienen diese Hypothese zu bestätigen. Diese Ansicht der Körperverbindungen würde über die Verwandtschaftslehre ein solches Licht verbreiten, dass, wenn *Dalton*'s Hypothese richtig befunden wird, dieses als der grösste Schritt anzusehen wäre, den die Chemie zu ihrer Vollkommenheit, als Wissenschaft, noch je gethan hat. Wie *Dalton* seinen Satz weiter ausgeführt, und durch welche Versuche er ihn begründet hat, ist mir völlig unbekannt; ich kann daher auch nicht beurtheilen, ob meine Versuche diese Hypothese in ihrer ganzen

*) Eigentlich gehört diese Entdeckung dem verdienten *J. B. Richter*, der sie durch sinnreiche, aber freilich nicht ganz hinreichende Versuche im 6. Stücke, S. 113 seiner *Abhandl. über die neuern Gegenstände der Chemie*, Breslau 1796. zu beweisen suchte. Seine Zahlenbestimmungen sind zwar beinahe ohne Ausnahme falsch; da die Fehler aber von gemeinschaftlichen Quellen entspringen, so ist in seinen Berechnungen doch vielleicht mehr Wahrheit, als man gewöhnlich glaubt.

Ausdehnung bestätigen, oder ob sie sie mehr oder weniger modificiren.

Man wird aus dem Folgenden sehen, dass, *wenn zwei Körper, A und B, sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden, dieses immer nach folgenden fest bestehenden Proportionen geschieht:* 1 *A mit* 1 *B* (Zusammensetzung im *Minimum*); 1 *A mit* $1\frac{1}{2}$*B* (oder vielleicht richtiger 2 *A* mit 3 *B*); 1 *A mit* 2 *B*; 1 *A mit* 4 *B*. Unter meinen Versuchen findet man aber kein einziges Beispiel von 1 *A* mit 3 *B*.

Man wird ferner ersehen, dass, *wenn zwei Körper, A und B, beide zu zwei anderen, C und D, Verwandtschaft haben, die Menge von C, wodurch A gesättigt wird, sich zu der Menge von D, wodurch A gesättigt wird, genau so, wie die Mengen von C und von D, wodurch B gesättigt* [253] *wird, zu einander verhalten.* Wenn z. B. 100 Th. Blei im Minimum 15,6 Th. Schwefel und 7,8 Th. Sauerstoff, — ferner 100 Th. Eisen, der Analyse zu Folge, die ich weiter unten angeben werde, im Minimum 58,8 Th. Schwefel aufnehmen, so lässt sich die Mischung des Eisenoxyduls durch die einfache Proportion 15,6 : 7,8 = 58,8 : 29,4 berechnen, und es müssen darin 100 Th. Eisen mit 29,4 Th. Sauerstoff verbunden sein. Die Versuche, welche ich hier mittheilen werde, bekräftigen dieses. Es lassen sich auf diese Weise alle binären Zusammensetzungen berechnen. Der verdienstvolle *Richter* hat schon längst bewiesen, dass sich die Mischung der Salze durch eine ähnliche Rechnung müsse bestimmen lassen.

Dass das Resultat dieser Berechnungen, wenn die Data Gewissheit haben, weit mehr Zuverlässigkeit als die gewöhnlichen Analysen haben müssen, fällt in die Augen. Ich habe gesucht, zu diesem Zwecke den hier mitzutheilenden Analysen die äusserste Genauigkeit zu geben, und habe die wichtigsten mehrere Male angestellt, bevor ich auf sie zu bauen mich getraute. Sie sind gewiss nur um ein oder zwei Tausendtheile, und die übrigen nicht um ein halb Procent fehlerhaft, aber dessen ungeachtet noch nicht genau genug, um durch die Berechnung mehr als Annäherungen zu geben. Vielleicht wird es uns nie gelingen, Zerlegungen mit solcher Genauigkeit anzustellen, dass das Resultat derselben in seinen letzten Decimalen dem [254] Verhältnisse der Bestandtheile durchaus entspricht; dagegen wird es nicht unmöglich werden, wenn wir nur mehrere Analysen haben, die mit der höchsten Genauigkeit angestellt sind, sie durch

Berechnung so zu berichtigen, dass alle Data der Berechnung einer Mischung das nämliche Resultat geben.

Ich werde meine Versuche in der Ordnung mittheilen, in welcher sie den Gegenstand am besten aufklären, und werde mich des Theoretisirens gänzlich enthalten. Inwiefern die Resultate der Versuche die Theorie bestätigen, wird jedem von selbst in die Augen fallen, und die Ideen. auf welche sie führen, werden gewiss, ohne mein Zuthun, bei jedem aufmerksamen Leser sich einfinden.

I. Blei und Sauerstoff.

Das Blei hat, wie bekannt, drei Oxyde. Um den Sauerstoffgehalt derselben zu bestimmen, reducirte ich Blei aus krystallisirtem salpetersaurem Blei, wobei ich es frei von anklebendem Kupfer und Silber erhielt.

A. Gelbes Bleioxyd.

1) 10 Gramm Blei wurden in reiner Salpetersäure und zwar, um das Herumspritzen zu verhindern, in einem geneigten gläsernen Kolben aufgelöst. Die Auflösung goss ich in einen gewogenen Platintiegel, dunstete sie behutsam ab und setzte sie der Glühhitze aus. Sie gab 10,77 g Bleioxyd.

[**255**] 2) Der Versuch wurde mit der Abwechslung wiederholt, dass die Abdunstung und das Glühen in dem Kolben selbst geschah. Resultat 10,775 g Bleioxyd.

3) Der Versuch wurde zum dritten Male, und zwar in einem langhalsigen gläsernen Kolben angestellt. Als sich das Salz zu zerlegen anfing, setzte sich augenblicklich an den Hals etwas Weniges eines mehligen Sublimats an, und die Dämpfe rochen nicht nach ganz reiner Salpetersäure. Nachdem der Kolben in seiner ganzen Länge geglüht hatte, betrug das Gewicht des oxydirten Bleis 10,78 g, folglich etwas mehr als in den vorigen Versuchen; zugleich hatte sich in diesem Versuche eine Erscheinung gezeigt, die zu erkennen gab, dass ein geringer Theil des Bleioxyds durch die Dämpfe der vertriebenen Säure mit fortgerissen wird.

4) 10 g Blei wurden in Salpetersäure aufgelöst, daraus mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, und der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum gebracht und gut ausgelaugt. Er betrug 12,9025 g kohlensaures Blei. Es wurden davon 12,77 g in einem gewogenen Platintiegel geglüht; der Rückstand

war 10,64 g gelbes Bleioxyd, was für die ganze Masse 10,75 g giebt. Oder 100 Th. Blei hatten $7\frac{1}{2}$ Th. Sauerstoff aufgenommen. Ich schöpfte Verdacht, das kohlensaure Ammoniak möchte den völligen Bleigehalt nicht niedergeschlagen haben, daher ich [256] nun Schwefel-Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit des Niederschlags und durch das Spülwasser streichen liess; sie trübten sich aber dadurch nicht im geringsten.

5) Der Versuch wurde mit 8 g Blei erneuert, und gab 10,32 g kohlensaures Blei, und daraus 8,6 g gelbes Bleioxyd; es hatten also wiederum 100 Th. Blei $7\frac{1}{2}$ Th. Sauerstoff aufgenommen.

Bucholz erhielt aus 300 Gran Blei, die in Salpetersäure aufgelöst und durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen wurden, 320 Gr. gelbes Bleioxyd, und am Filtrum waren $4\frac{1}{2}$ Gran kohlensaures Blei zurückgeblieben. Dieses letztere nimmt *Bucholz* zu 4 Gran gelbes Oxyd an; welches aber ein Fehlgriff ist, denn sonst müsste kohlensaures Blei durch Glühen ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Gewichts verlieren. 10 g reines und in starker Hitze getrocknetes kohlensaures Blei gaben mir aber in drei verschiedenen Versuchen 8,35 g gelbes Bleioxyd, so dass das Blei in *Bucholz*'s Versuche höchstens 7,9 Th. Sauerstoff kann aufgenommen haben.

Aus diesen Versuchen glaube ich mit gutem Grunde folgern zu können, dass die, welche den Sauerstoffgehalt des Bleioxyds zu 7,75 bis 7,8 auf 100 Th. Blei angegeben haben, der Wahrheit am nächsten kommen. Es ist also gelbes Bleioxyd zusammengesetzt aus [1])

[257]

	in 100 Th.	auf 100 Th.
Blei	92,764	100,0
Sauerstoff	7,236	7,8
	100,000	107,8

B. Rothes Bleioxyd (Mennige).

Die Mennige, wie sie im Handel vorkommt, habe ich durch schwefelsaures Blei, basisches salzsaures Blei, Kupferoxyd und Kieselerde verunreinigt gefunden. Dieses macht die Analyse der Mennige weniger zuverlässig. Sie enthält ausserdem auch sehr viel gelbes Bleioxyd, wodurch sie eine lebhaftere Farbe annimmt, als diesem Oxydationsgrade eigentlich zukommt.

Um das gelbe Oxyd wegzuschaffen, digerirte ich feingeriebene Mennige mit schwachem destillirtem Essig, bei einer Temperatur von 20°, so lange der Essig sich mit derselben noch

sättigte. Dadurch wurde das gelbe Oxyd aufgelöst, ohne dass die schwache Säure auf das rothe Oxyd einwirkte, welches nur eine tiefere Röthe annahm. Nach geschehenem Waschen und Trocknen bei sehr starker Hitze wurden 10 g dieser Mennige in einem gewogenen Platintiegel geglüht; sie verloren 0,29 g an Gewicht. Das rückständige gelbe Oxyd wurde in Essig aufgelöst; schwefelsaures Blei und Kieselerde, die unaufgelöst zurückblieben, wogen geglüht 0,135 g. Der essigsauren Auflösung wurde salpetersaures Silber zugesetzt, und es schlugen sich 0,01 g salzsaures Silber aus ihr nieder Dies giebt einen Gehalt [**258**] von 0,03 g basischem salzsauren Blei; zusammengerechnet also 0,165 g, die nicht rothes Bleioxyd waren. Es hatten also 9,835 g Mennige 0,29 g Sauerstoff gegeben, und 9,545 g gelbes Oxyd, oder 8,855 g Blei enthalten. Diese letztern waren in der Mennige mit 0,98 Sauerstoff vereinigt gewesen. Nun verhält sich 8,855 : 0.98 = 100 : 11.07; es nehmen also 100 Th. Blei, um Mennige zu werden, 11,07 Th. Sauerstoff in sich auf, und die Mennige besteht in 100 Th. aus 90 Th. Blei und 10 Th. Sauerstoff.

C. Braunes Bleioxyd.

Die mit Salpetersäure digerirte Mennige giebt, wie bekannt, ein braunes Bleioxyd. Indem die Salpetersäure das gelbe Oxyd auflöst, und einen Theil des rothen Oxyds zum gelben reducirt, lässt sie nebst dem braunen Oxyd eine verhältnissmässig um so grössere Menge fremder Stoffe, besonders schwefelsaures Blei und Kieselerde, unaufgelöst.

Fünf Gramm braunes Bleioxyd, durch Auswaschen von allem anhängenden salpetersauren Blei befreit, und auf einer Sandkapelle, die Zinn zum Schmelzen brachte, getrocknet, wurden in einem gewogenen Platintiegel geglüht, und verloren dadurch 0,325 g Sauerstoff. Die rückständigen 4,675 g gelbes Oxyd, in Essig aufgelöst, hinterliessen schwefelsaures Blei und Kieselerde, die geglüht 0,13 g wogen. Die übrigen 4,545 g gelbes Oxyd enthalten 0,33 g Sauerstoff, oder, bis auf 0,005 g, das nämliche, was das [**259**] braune Oxyd durch Glühen verloren hatte. Es nehmen also 100 Th. Blei, um sich in braunes Oxyd zu verwandeln, doppelt so viel Sauerstoff auf, als sich im gelben Bleioxyde befindet, und das braune Bleioxyd besteht aus

Blei	86,51	100,0
Sauerstoff	13,49	15.6
	100,00	115,6

Als Resultat scheint aus diesen Versuchen zu folgen, dass das Blei, in seinen drei verschiedenen Oxydationsgraden, den Sauerstoff in Mengen aufnimmt, die zu einander in dem Verhältnisse von 1 : $1\frac{1}{2}$: 2 stehen.

II. Blei und Schwefel.

1) 10 g sehr reines Blei wurden in einer kleinen gläsernen Retorte mit 10 g reinem citrongelbem Schwefel zusammengeschmolzen, welchen letzteren ich selbst sublimirt und vorher, um die Feuchtigkeit zu verjagen, in starker Hitze geschmolzen hatte. Die Oeffnung der Retorte war in eine Vorlage eingekittet, und aus dieser ging eine Ableitungsröhre zu einem kleinen Gasapparate. Nach geendigtem Versuche fand sich keine merkliche Menge Gas entwickelt, mit Ausnahme von etwas schwefligsaurem Gas, welches die Stelle des verzehrten Sauerstoffgases eingenommen hatte. Die Masse wurde so lange geglüht, bis die vom Schwefeldampf[2]) herrührende gelbe Farbe in der Retorte verschwunden war: während [**260**] des Abkühlens drang Wasser statt der verdrängten Luft in die Vorlage. Ich schnitt die Retortenkugel ab, nahm das zusammengeschmolzene Schwefelblei heraus, und fand, dass das Gewicht desselben 11,55 g betrug.

2) Der Versuch wurde in einem ähnlichen Apparate, unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wiederholt. Das gewonnene Schwefelblei wog 11,555 g.

3) Noch einmal wiederholte ich diesen Versuch, mit dem Unterschiede, dass ich, bevor die Retortenkugel erwärmt wurde, ein wenig Schwefel in der Vorlage, welche stark erhitzt wurde, entzündete, um aus ihr den Sauerstoff der Luft zu entfernen. Die Retorte wurde darauf erhitzt, bis das Glas von der Schwere der Masse ausgedehnt zu werden anfing. Das Schwefelblei wog jetzt 11,56 g. Es nehmen also 100 Th. reines Blei 15,6 Th. Schwefel, oder genau doppelt so viel Schwefel auf, als Sauerstoff. Ich habe keine Verbindung zwischen Schwefel und Blei auffinden können, welche des Schwefels mehr oder weniger enthalten hätte. Es bestehen also 100 Th. Schwefelblei stets aus

Blei	86,51	100,0
Schwefel	13,49	15,6
	100,00*)	115,6

[261] III. Schwefel und Sauerstoff.

Mehrere Chemiker sind bemüht gewesen, die Menge des Schwefels in der Schwefelsäure zu bestimmen, und unter ihnen zeichnen sich besonders *Klaproth*, *Bucholz* und *Richter* durch genaue Versuche aus, deren Resultate so völlig mit einander übereinstimmen, dass ich die Zuverlässigkeit derselben nie würde in Zweifel gezogen haben, hätte ich mich nicht überzeugt gehabt, dass die meisten Analysen für meinen Gegenstand keine hinlängliche Genauigkeit haben. Die Sache gewann, während ich mich mit ihr beschäftigte, ein noch grösseres Interesse durch die Vermuthung *Davy*'s, dass Schwefel und Phosphor eigene, bisher unbekannte, metallische Körper, mit geringen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff verbunden, und dadurch in einen Zustand versetzt enthalten möchten, in welchem sie zu ihrem wahren Radikal wie die Harze zur Kohle sich zu verhalten scheinen. *Davy* hat mit grossem Scharfsinne so viele Umstände zusammengestellt, welche diese Vermuthung unterstützen, dass sie nicht ganz unwahrscheinlich erscheint. Die von mir angestellten Versuche entsprechen indessen der Vermuthung *Davy*'s nicht. Denn nie habe ich beim Vereinigen von Metallen mit Schwefel, wenn ich mich eines von Schwefelsäure ganz freien und vorher lange genug geschmolzenen Schwefels bediente, irgend eine Spur von Schwefel-Wasserstoffgas oder von Wasserdünsten entdecken können. [262] Dagegen habe ich oft beobachtet, dass, wenn man gewaschene und stark getrocknete oder geschwind geschmolzene Schwefelblumen nimmt, zwar keine Feuchtigkeit zu sehen war, während der Schwefel über dem Metalle geschmolzen stand; als aber, im Augenblicke der Vereinigung, die Hitze an Intensität zunahm, wurde eine geringe Menge Schwefel-Wasserstoffgas entwickelt, und es legten sich Wasserdämpfe an das Glas, vor dem zugleich sublimirten Schwefel an. Der von *Davy* in dem Schwefel aufgefundene Sauerstoff und der Wasserstoff rührten daher entweder von Feuchtigkeit her, oder sie treten mit den Metallen

*) *Wenzel* (Lehre von der Verwandtschaft) fand es aus 86,8 Blei und 13,2 Schwefel zusammengesetzt.

zugleich mit der Basis des Schwefels in Verbindung, welches indess die Analogie weit mehr gegen sich hat, als sie alle Umstände, zusammen genommen, für sich haben, welche die Aehnlichkeit des Schwefels und der Harze darzuthun scheinen. Wir werden sehen, dass jene Stoffe, falls sie wirklich im Schwefel zugegen sind, auch in die Mischung der Schwefelsäure mit eingehen müssten. Schwefel und Phosphor (ich vermuthe, auch Boracium, Fluorium und Kohle) geben mit den Metallen Verbindungen von einem ganz anderen Charakter, als die Verbindungen der Metalle unter einander. Sie lassen sich mit den Metallen nicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, sondern entweder nur nach einem einzigen Verhältnisse, oder nach wenigen mit bestimmten Sprüngen, zwischen denen keine Zwischenstufen stattfinden.

[263] A. Schwefelsäure.

Um bei dem Versuche alle Feuchtigkeit zu vermeiden, welche dem Schwefel mechanisch anhängen konnte, bediente ich mich des Schwefelbleies.

1) 10 g fein gepulvertes Schwefelblei wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben mit Königswasser so lange digerirt, als eine Oxydation zu bemerken war, und dann die Masse im Kolben eingetrocknet und geglüht. Sie wog nun 12,65 g. Nach völliger Abkühlung und Wägung wurde sie mit Wasser, dem ein wenig concentrirter Essig beigemischt war, übergossen und damit digerirt. Die Flüssigkeit nahm keinen süssen Geschmack an, und enthielt kein Blei. Der Schwefel im Schwefelblei war also hinlänglich gewesen, um diejenige Menge von Schwefelsäure zu bilden, welche zum Neutralisiren des Bleioxyds nöthig war.

2) Der Versuch ward wiederholt; der geglühte Rückstand im Kolben wog 12,64 g.

3) Der Versuch wurde noch einmal in einer gläsernen Retorte mit Vorlage angestellt, und alle übergehende Säure zuletzt in die Retorte zurück gegossen und noch einmal über die Masse hinüberdestillirt. Was am Ende überging, wurde besonders aufbewahrt und gab keine merklichen Spuren von Schwefelsäure; folglich war das Bleioxyd hinreichend, alle Säure zu sättigen, die durch den Schwefel des Schwefelbleies gebildet wurde.[3])

[264] Aus diesem Resultate folgere ich, dass, da das Schwefelblei seine beiden Bestandtheile genau in demjenigen Verhältnisse enthält, welches zur Bildung des schwefelsauren Bleies

erforderlich ist, Bleioxyd, wodurch 100 Th. Schwefelsäure gesättigt werden, ebenfalls genau halb so viel Sauerstoff enthalten müsse, als Schwefel in der Schwefelsäure zugegen ist (S. 252). Wahrscheinlich findet auch bei der Verbindung des Schwefels mit andern brennbaren Körpern die nämliche Regel statt; und daraus würde nothwendig folgen, dass diejenige Menge eines Oxyds, durch welche eine dem Gewichte nach bestimmte Menge Schwefelsäure gesättigt wird, genau halb so viel Sauerstoff enthalten müsse, als in der Säure Schwefel vorhanden ist, — wenn anders meine Versuche mit Bleioxyd und geschwefeltem Blei nicht gar fehlerhaft sind.

Die Menge des Schwefels in der Schwefelsäure ist aus diesen Versuchen leicht gefunden. Es hatten 10 g Schwefelblei, Versuch 1 zu Folge, 2,65 g Sauerstoff in sich aufgenommen. Davon kommen 0,67478 g auf die 8,651 g Blei; die übrigen 1,9752 g waren also mit 1,349 g Schwefel vereinigt gewesen zu 3,324 g Schwefelsäure. Es bestehen also 100 Th. Schwefelsäure aus 40,58 Th. Schwefel und 59,42 Th. Sauerstoff. Macht man die Berechnung nach Versuch 2, so sind 100 Th. Schwefel 40,7 Th. Schwefel + 59,3 Sauerstoff. Es werden also 100 Th. [**265**] Schwefelsäure, nach Versuch 1 durch 280,5 Th., nach Versuch 2 durch 281 Th. Bleioxyd gesättigt. Schwerlich können wohl zwei Versuche einander näher kommen.

Um bestimmen zu können, inwiefern diese Versuche Zutrauen verdienen, musste die Mischung des *schwefelsauren Bleies* untersucht werden.

a) Die bei dem ersten meiner Versuche mit gelbem Bleioxyd gewonnenen 10,77 g Bleioxyd wurden in dem nämlichen Tiegel in Salpetersäure aufgelöst, darauf mit Schwefelsäure vermischt, so lange irgend ein Niederschlag zu bemerken war, dann vorsichtig bis zum Trocknen abgedampft, und geglüht. Sie gaben 14,62 g schwefelsaures Blei; mit 100 Th. Schwefelsäure hatten sich also 280 Th. Bleioxyd vereinigt.

b) Zehn Gramm Blei wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure vermischt, zum Trocknen abgedunstet, und im Kolben geglüht. Das schwefelsaure Blei wog 14,635, und es hatten sich 100 Th. Schwefelsäure mit 280 Th. Bleioxyd verbunden.

c) Zehn Gramm Bleioxyd wurden in einem gewogenen Platintiegel in Salpetersäure aufgelöst, Schwefelsäure hinzugesetzt, die Mischung dann zum Trocknen abgeraucht und geglüht. Ich

erhielt 13,575 g schwefelsaures Blei, oder wiederum das nämliche Verhältniss wie in den vorigen Versuchen.

Es leidet keinen Zweifel, dass diese drei übereinstimmenden Versuche die Zusammensetzung des schwefelsauren Bleies genau darstellen. Sie zeigen daher in den für die Analyse der Schwefelsäure angestellten [266] Versuchen eine kleine Unrichtigkeit an. Sie hat ihren Grund darin, dass, während das Schwefelblei durch die hinzugegossenen Säuren zerlegt und der Schwefel frei wird, ein wenig Schwefel durch Verdunstung in den Dämpfen mit fortgerissen wird, wodurch die Basis in dem gewonnenen Salze ein zu grosses Verhältniss gewinnt, — indem die Salzsäure, welche sich mit dem Ueberschusse verbindet, in weit geringerer Menge als die Schwefelsäure zurückbleibt, oder bei der Temperatur, in der diese Massen geglüht wurden, gänzlich verfliegt. Sei es indess gleich ziemlich ausgemacht, dass der Schwefelgehalt in diesen Versuchen ein wenig zu gross ausgefallen ist, und nicht zu mehr als 40,52 auf 100 Th. Schwefelsäure anzunehmen sei, so werde ich doch, um nicht zur Unzeit auf Voraussetzungen und ungewisse Gründe zu bauen, in dieser Abhandlung ihn überall nach dem 1. Versuche zu 40,58 annehmen. da dieser Fehler im Ganzen von wenig Bedeutung ist. Es bestehen also 100 Th. *Schwefelsäure* aus

Schwefel	40,58	100,000
Sauerstoff	59,42	146,427
	100,00	246,427 [4])

Ehe ich weiter gehe, und das Verhältniss des Schwefels in der schwefligen Säure aufsuche, muss ich einiges über die *zerlegenden Versuche meiner Vorgänger mit Schwefelsäure* und über die Ursachen sagen, welche eine Verschiedenheit derselben von den meinigen haben veranlassen können.

[267] *Bucholz* und *Klaproth* haben ihre Bestimmungen auf die Menge schwefelsauren Baryts gegründet, welche sich mit einer bestimmten Menge Schwefel erzeugen lässt, und dabei die Menge des Sauerstoffs aus der Menge der Schwefelsäure, die sie im schwefelsauren Baryt fanden, gefolgert. Da sich dabei eine Verschiedenheit in den Resultaten ihrer Versuche mit dem Barytsalze findet, entschloss ich mich. ihre Versuche in dieser Rücksicht zu wiederholen, und ich schmeichle mir dabei zu genügenden Resultaten gelangt zu sein.

Die Analyse des schwefelsauren Baryts beruht, wie man weiss, auf der des kohlensauren Baryts. *Klaproth* und *Rose*

fanden letzteren aus 22 Th. Kohlensäure und 78 Th. Baryt zusammengesetzt: *Bucholz* hingegen fand, bei mehreren Versuchen, darin nie über 21 Proc. Kohlensäure. Die grösste Schwierigkeit hierbei ist, sich ganz reinen kohlensauren Baryt zu verschaffen, da er so oft durch Eisen, Alkali oder Schwefelsäure verunreinigt ist. Es ist mir nicht anders gelungen, ihn zu erhalten, als vermittelst reinen unkrystallisirten salpetersauren Baryts, der mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wurde. Den Niederschlag laugte ich mit kochendem Wasser aus, bis das hindurchgehende Wasser mit Schwefelsäure nicht mehr auf Baryt reagirte; denn das kohlensaure Ammoniak schlägt den Barytgehalt nicht gänzlich nieder, auch wenn es in Ueberschuss hinzugesetzt wird. Der ausgelaugte Baryt wurde darauf in einem Platintiegel stark geglüht.

[268] Es wurden nun 10 g kohlensaurer Baryt in verdünnter Schwefelsäure in einem gewogenen Apparate aufgelöst, und das Gas durch eine mit salzsaurem Kalke angefüllte und genau gewogene Röhre geleitet. Die Auflösung wurde durch die Hitze einer kleinen Oellampe befördert, die Flüssigkeit war aber zur Auflösung des neugebildeten Salzes nicht hinreichend. Der Apparat hatte nach 12 Stunden, als kein Bläschen sich ferner erhob, 2,11 g an Gewicht verloren. Die Auflösung nebst dem Salze nahm ich aus dem Kolben und vermischte sie in einem gewogenen Platintiegel mit Schwefelsäure, wobei wiederum ein geringes Aufbrausen entstand. Die Masse wurde dann bei gelinder Hitze bis zum Trocknen abgedunstet und geglüht. Sie gab 11,866 g schwefelsauren Baryt.

b) Fünf Gramm kohlensaurer Baryt, in demselben Apparate auf die nämliche Weise behandelt, verloren 1,08 g, und gaben 5,92 g schwefelsauren Baryt. Dies giebt für 100 Th. kohlensauren Baryt 21,6 Th. Kohlensäure und 118,4 Th. schwefelsauren Baryt.

c) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt wurden in demselben Apparate in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das Auflösen durch ein solches Erwärmen befördert, dass zwar der Kolben sich nicht mehr anfühlen liess, die Flüssigkeit aber doch nicht zum Kochen kam Es fanden sich 2,165 g Kohlensäure und 11,82 g schwefelsaurer Baryt.

d) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt, in einer Presse getrocknet und dann geglüht, so dass er ganz harte Stücke ausmachte, die sich in der Säure langsamer auflösten, wurden auf gleiche Weise mit verdünnter Salzsäure in dem nämlichen

Apparate behandelt. Sie verloren 2,165 g an Gewicht, und gaben 11,86 g schwefelsauren Baryt.

[269] e) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Schwefelsäure, die mit ein wenig Salzsäure vermischt war, aufgelöst, dann im Kolben zum Trocknen aufgelöst und darin geglüht. Sie gaben 11,89 g schwefelsauren Baryt.

f) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salzsäure aufgelöst, mit Schwefelsäure niedergeschlagen, zum Trocknen abgedunstet und im Kolben geglüht. Sie gaben 11,9 g schwefelsauren Baryt. Davon wurden 10 g herausgenommen, und in einem Platintiegel stark geglüht, ohne dass sie das Geringste an Gewicht einbüssten. — Es wird nicht überflüssig sein, anzuzeigen, dass die von mir gebrauchten Säuren gar keine feuerbeständigen Theile enthielten, sondern nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase das Glas ganz rein liessen.

In diesen Versuchen hatten also 100 Th. kohlensaurer Baryt zum wenigsten 21,6 Procent Kohlensäure gegeben; Zehntausendtheile lassen sich in Versuchen dieser Art gar nicht angeben. Wir mögen wohl also, ohne sehr zu fehlen, annehmen können, der *kohlensaure Baryt* bestehe aus

Kohlensäure	21,6	100
Baryt	78,4	363
	100,0	463

Da nun 100 Th. kohlensaurer Baryt, die nahe 78,4 Basis enthalten, 118,6 bis 119 Th. schwefelsauren Baryt geben, so muss der schwefelsaure Baryt 33,96 bis 34,1 Th. Säure gegen 66,04 bis 65,9 Th. Basis enthalten, und 100 Th. Schwefelsäure müssen sich durch 193,0 bis 194,5 Th. Baryt sättigen lassen. Da ein Fehler von 0,0005 bei der bisherigen nicht völligen Genauigkeit der Versuche [270] ziemlich unbedeutend ist, so habe ich in dieser Abhandlung die Zusammensetzung des *schwefelsauren Baryts* immer angenommen zu

Schwefelsäure	34	100
Baryt	66	194
	100	294

Wollte man das Mittel aus den obigen 6 Versuchen, welches auf 100 Th. kohlensauren Baryt 118,627 Th. schwefelsauren Baryts giebt, als Richtschnur gelten lassen, so wäre die Mischung

Schwefelsäure	33,9	100
Baryt	66,1	195
	100,0	295 [5])

Klaproth erhielt aus 100 Gran kohlensaurem Baryt 120 Gran stark getrockneten Schwerspath, und *Bucholz* 119½ Gran, die durch Glühen auf 117 reducirt wurden. Daraus berechnete *Klaproth* die Zusammensetzung des Salzes zu 33 Th. Säure und 67 Th. Basis, *Bucholz* aber zu 32,48 Säure und 67,52 Basis*).

[**271**] *Bucholz***) kochte 100 Gran Schwefel mit Königswasser, bis sich der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt hatte, und erhielt mit dieser 724 Gran schwefelsauren Baryt, woraus nach seiner Bestimmung des Mischungsverhältnisses dieses Salzes ein Gehalt von 42,5 Th. Schwefel in 100 Th. Schwefelsäure folgt. Meiner Analyse zufolge enthalten diese 724 Gran schwefelsaurer Baryt 216,16 Gr. Schwefelsäure; giebt auf 100 Gran Schwefel 146,16 Gr. Sauerstoff, und es beständen daher 100 Th. Schwefelsäure aus 40,624 Th. Schwefel und 59,376 Th. Sauerstoff. *Bucholz*'s Versuch kommt also bis auf 0,00044 mit dem meinigen überein. Da *Bucholz* einen in strenger Hitze geraume Zeit hindurch geschmolzenen Schwefel gebraucht hat, und der meinige in Verbindung mit einem Metalle geglüht worden war, so ergiebt sich hieraus zugleich, dass sich

*) Beide ausgezeichnete Chemiker bedienten sich, um den schwefelsauren Baryt abzusondern, der Präcipitation und Filtrirung, welche letztere aber, selbst in den geschicktesten Händen, nicht ohne Verlust abläuft, nicht zu gedenken des Unbestimmten im Gewichte des Papiers vor und nach dem Auslaugen, und der verschiedenen Feuchtigkeit während der Wägung, da die Masse im Filtrum auf einer guten Wage nicht heiss gewogen werden kann, ohne ein bedeutend zu geringes Resultat zu geben. Bei allen hier anzuführenden Analysen habe ich das Durchseihen so viel möglich vermieden, wo es aber nicht zu vermeiden war, habe ich mich eines Filtrums aus englischem Copirpapiere (*J. Watt and Comp.* Patent *Copying*) bedient, welches ich zuvor gut ausgewaschen und bei so grosser Hitze getrocknet hatte, als es ohne Verbrennen ertragen mochte. Die grössten von mir gebrauchten Filtra haben keine 0,75 g gewogen, und ihr Gewicht nie mehr als höchstens 0,006 g verändert, und dies erst nach langem Verweilen auf der Waage. Die kleinern, welche 0,1 bis 0,25 g wogen, haben ihr Gewicht nie merklich verändert. Die auf dem Filtrum zurückbleibende Masse habe ich abgehoben, jedoch ohne das am Papier Festsitzende, welches sehr wenig beträgt, wegzuschaben; habe sie dann gewogen und geglüht, und den durch das Glühen entstandenen Verlust der ganzen Masse berechnet.

**) *Scherer*'s Journal B. 10. S. 385.

der Schwefel durch Schmelzen von der anklebenden Feuchtigkeit ganz befreien lässt.

[272] Was *Klaproth*'s Analyse betrifft, so ist sie nicht so genau wie die des Hrn. *Bucholz*. Er behandelte 200 Gran reinen Schwefel mit Salpetersäure; $48\frac{1}{2}$ Gran blieben unzerstört; aus den übrigen $151\frac{1}{2}$ Gran war Schwefelsäure entstanden, und diese bildete 1082 Gran schwefelsauren Baryt. Hier gaben also 100 Th. Schwefel bis auf 15 Th. schwefelsauren Baryt weniger, als in *Bucholz*'s Versuche; und dennoch wurde der Versuch nicht wiederholt. Durch die Verschiedenheit ihrer Bestimmung der Mischungsverhältnisse des schwefelsauren Baryts trifft es sich, dass dennoch beide zu einem übereinstimmenden Resultate in Hinsicht des Schwefelgehalts in der Schwefelsäure kommen.

Richter's*) Versuch ist auf einem andern Wege vorgenommen. Es wurden 222 Gran trockne Schwefelblumen durch rauchende Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. Die saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, dann ausgetrocknet, und die Salpetersäure nebst der kohlensauren Kalkerde durch Alkohol und ein wenig Salpetersäure hinweggelaugt. Der rückständige und geglühte Gyps wog 947 Gran. Finden sich nun in 100 Th. geglühten Gypses 58 Th. Schwefelsäure**), so müssen 947 Th. Gyps $549\frac{1}{4}$ Th. [273] Säure enthalten, und kommen also in *Richter*'s Versuch auf 222 Gran Schwefel $327\frac{1}{4}$ Gran Sauerstoff, oder auf 100 Th. Schwefel $147\frac{1}{3}$ Th. Sauerstoff, muss also die Schwefelsäure in 100 Th. 40,44 Th. Schwefel enthalten, — welches wiederum mit meinen obigen Versuchen nahe übereinstimmt. Ist der Gehalt an Schwe-

---

*) *J. B. Richter*'s Neue Gegenstände etc., H. 5. S. 125.

**) *Bucholz* erhielt, bei einer Analyse von 300 Gran Gyps, 63 Gran Krystallwasser, 99 Gr. Kalkerde und 402 Gr. geglühten schwefelsauren Baryt, aus welchem letztern sich ein Gehalt von 136,7 Gr. Schwefelsäure ergiebt. Summirt man die Bestandtheile, so erhält man $298\frac{7}{10}$ Gran, und der Verlust ist nur $1\frac{3}{10}$ Gran, indess er, nach *Bucholz*'s Mischungsverhältniss berechnet, ein wenig über 6 Gr. betragen müsste. Da *Bucholz* diesen grössern Verlust in mehreren Versuchen ziemlich unverändert fand, schloss er daraus auf einen Wassergehalt, welcher durch kein Glühen aus dem Gypse zu verjagen sei. Die Bestandtheile des geglühten Gypses, nach dem angegebenen Verhältnisse berechnet, sind: 58 Th. Schwefelsäure und 42 Th. Kalkerde; doch ist es wahrscheinlich, dass in der von *Bucholz* angestellten Analyse auch ein Verlust an Kalkerde stattfand, durch welche die Säure ein zu grosses Verhältniss gegen die Basis gewinnt. *Klaproth* fand im geglühten Gyps 57,63 Säure und 42,37 Basis.

felsäure im Gypse ein wenig zu gross angegeben, so kommt das Resultat aus dem Versuche *Richter's* dem meinigen noch näher.

B. Schweflige Säure.

Durch directe Versuche mit brennendem Schwefel die Mischung der schwefligen Säure zu bestimmen, ist mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft. Ich wählte daher lieber den Weg, ein schwefligsaures Salz durch Salpetersäure in ein schwefelsaures zu verwandeln.

[**274**] Neutraler salzsaurer Baryt wurde mit einer Auflösung von krystallisirtem schwefligsaurem Ammoniak vermischt, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Wasser nicht weiter auf Silbersolution reagirte, die Masse dann durch Pressen zwischen dickem Löschpapier von Wasser befreit, eilends auf das Unterschälchen einer Theetasse ausgebreitet und in einem warmen Ofen getrocknet. Als ich einen geringen Theil von diesem Salze in Salzsäure auflöste, trübte sich die Flüssigkeit nicht merklich; es war also beinahe gar kein schwefelsaurer Baryt darin enthalten.

1) Drei Gramm von diesem schwefligsauren Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben mit Salpetersäure übergossen, so lange digerirt, als sich noch Salpetergas entwickelte, und dann bis zum Trocknen abgedunstet und im Kolben geglüht. Die Masse wog nur 3,17 g, sie zeigte nicht die geringste Spur von überschüssigem Baryt. Es enthalten aber 3,17 g schwefelsaurer Baryt nach obigem 0,66 . 3,17 = 2,0922 g Baryt.

2) Drei Gramm von dem nämlichen Salze wurden mit 30 g geglühtem gelbem Bleioxyd vermischt, und das Ganze in einer kleinen gläsernen, mit einem langen und gut zugepfropften Halse versehenen Retorte erhitzt. Der Retortenhals, in welchem sich das Krystallisationswasser des Salzes angesammelt hatte, wurde abgeschnitten und gewogen. Durch das Verdunsten des Wassers verlor [**275**] er 0,0425 g an Gewicht. Das Wasser war gänzlich ohne Geschmack.

Der schwefligsaure Baryt bestand also aus

Baryt	209,22	69,74
Schwefliger Säure	86,53	28,84
Wasser	4,25	1,42
	300,00	100,00

3) Ich löste nochmals 3 g desselben Salzes in Salpetersäure auf und prüfte nach geendigtem Aufbrausen die filtrirte Auf-

lösung mit salpetersaurem Baryt auf Schwefelsäure; es erfolgte keine Trübung; eben so wenig als in einer andern Portion durch hinzugetröpfelte Schwefelsäure. Der Baryt ist also in dem schwefligsauren, wie in dem schwefelsauren Salze, genau mit einerlei Quantität Schwefel vereinigt, nämlich 100 Th. Baryt mit 20,9 Th. Schwefel[6]), und wir werden weiterhin sehen, dass, wenn eine Verbindung zwischen der Basis des Baryts und dem Schwefel wirklich existirt, das Verhältniss der Barytbasis und des Schwefels in ihr das nämliche sein muss, als in dem schwefelsauren und in dem schwefligsauren Baryt, und auch, wie ich wenigstens vermuthe, in dem Schwefel-Baryt und in dem Schwefel-Wasserstoff-Baryt; wiewohl die Versuche, welche ich mit diesen angestellt habe, mir kein genügendes Resultat gegeben haben.

Wenn nun 3 g schwefligsaurer Baryt 0,8653 g schweflige Säure enthalten, und 3,17 g schwefligsaurer Baryt, in welchen sie sich durch [**276**] Oxygenation verwandeln, einen Schwefelgehalt von 0,4374 g voraussetzen, so muss das Fehlende, oder 0,4279, Sauerstoff sein. Folglich nehmen 100 Th. Schwefel 97,83 Th. Sauerstoff in sich auf, um zur schwefligen Säure zu werden, und die schweflige Säure besteht aus

Schwefel	50,55	100,00
Sauerstoff	49,45	97,83
	100,00	197,83*).

Da 100 Th. Schwefel in der schwefligen Säure mit 97,83, und in der Schwefelsäure mit [**277**] 146,427 Th. Sauerstoff verbunden sind, letztere Zahl aber mit geringer Abweichung $1\frac{1}{2}$ mal so viel als die erstere beträgt (denn es ist $97,83 + 48,91 = 146,74$), so nimmt, wie man sieht, dieselbe Menge Schwefel in der Schwefelsäure gerade $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff als in der schwefligen Säure in sich auf. Vergleicht man hiermit das Verhalten des Bleies, so lässt sich für künftige Forschungen die

*) Legt man bei der Berechnung das Mischungsverhältniss 33,9 Th. Schwefelsäure und 66,1 Th. Baryt des schwefelsauren Baryts zu Grunde, so kommen auf 3 g schwefligsauren Baryt 0,8621 g schweflige Säure und darin 0,4361 g Schwefel; folglich erhält man als Bestandtheil der schwefligen Säure:

Schwefel	50,59	100,00
Sauerstoff	49,41	97,69
	100,00	197,69

Frage aufwerfen: ob vielleicht der Schwefel noch irgend eines geringern Oxydationsgrades [278] als in der schwefligen Säure, oder eines höhern als in der Schwefelsäure fähig ist?

IV. Kupfer und Schwefel.

1) Es wurden 10 g des unter dem Namen *Kupferasche* (*Spritkoppar*) bekannten Gaarkupfers*) mit 10 g reinem Schwefel gut zusammengemengt, und in einer gläsernen, mit einer Vorlage und einer Entbindungsröhre versehenen Retorte stark geglüht; das Kupfer nahm dadurch um 2,56 g an Gewicht zu.

2) Bei Wiederholung dieses Versuchs betrug die Gewichtszunahme 2,6 g.

Ich habe noch mehrere Versuche angestellt, von denen einige noch eine grössere Gewichtszunahme gaben; führe sie aber nicht an. Denn immer ist das Resultat in diesen Versuchen etwas zu gross und keineswegs übereinstimmend, welches wahrscheinlich auf einer Oxydirung beruhte, die der überflüssig hinzugesetzte Schwefel nicht zu reduciren vermochte.

Folgender Versuch verdient indess, dass ich ihn nicht unerwähnt lasse. Ich hatte dünn ausgewalztes Kupfer mit Schwefel in eine kleine Retorte [279] gethan, einige dieser Kupferbleche ragten $1\frac{1}{2}$ Zoll über den Schwefel hervor. Als beim Erwärmen das Kupfer sich mit dem Schwefel verband, erhitzte sich die Masse, kam aber nicht zum Glühen, weil der Schwefel in Ueberschuss zugesetzt war, und die hervorragenden Stücke der Bleche traten also nicht mit dem Schwefel in Verbindung. Als ich fortfuhr Hitze zu geben, füllte sich die kleine Retorte ganz mit Schwefeldampf[7]), und ehe die Masse am Boden der Retorte glühte, entzündeten sich die Kupferbleche, und verbrannten mit dem hellsten Lichte, ganz wie bei einem Verbrennen in Sauerstoffgas. Das Kupfer condensirte also den gasförmigen Schwefel unter Erscheinen von Feuer. Da das Kupfer den festen Schwefel ebenfalls unter Erscheinen von Feuer bindet, war ich begierig zu wissen, ob diese Erscheinungen von einer dabei erfolgenden Condensation herzuleiten wären. Ich wog daher das erhaltene Schwefelkupfer in Wasser ab; das eigenthümliche Gewicht desselben war 4,76; das des gewalzten Kupfers 8,723, und das des Schwefels 1,99. Nun hatten sehr nahe 4 Th. Kupfer 1 Th. Schwefel

*) Ein äusserst fein zertheiltes metallisches Kupfermehl, welches man in unsern Kupferhütten beim Gaarmachen des Kupfers erhält.

verschluckt: die mechanische Mischung von 4 Th. Schwefel und 1 Th. Kupfer ist also dichter als die [280] zusammengeschmolzene, und die specifischen Gewichte beider verhalten sich zu einander wie 1 : 0,9121. Das Schwefelkupfer war also expandirt[8]), und zwar beinahe um ebensoviel, als sich das gewalzte Kupfer durch Schmelzung würde ausgedehnt haben; eine Veränderung des Volumens konnte folglich nicht der Grund von dieser Erscheinung des Feuers sein. Woher rührten aber in diesem Falle der Licht- und Wärmestoff?*)

Wenn Kupfer zu dem Schwefel und dem Sauerstoffe dasselbe Verhalten hat, als das Blei, so muss es ebenfalls im Minimum seiner Oxydation halb so viel Sauerstoff verschlucken, als es Schwefel in sich aufnimmt, also 12,8 bis 13 Proc. Sauerstoff, und muss schwefelsaures Kupferoxydul [281] aus 35,83 Säure nebst 64,17 Oxydul bestehen. Und wenn die Schwefelsäure in den Basen, durch welche sie gesättigt wird, immer halb so viel Sauerstoff, als sie selbst Schwefel enthält, voraussetzt, so muss schwefelsaures Kupferoxyd aus beinahe gleichen Theilen Säure und Basis zusammengesetzt sein.

V. Kupfer und Sauerstoff.

A. Kupferoxyd.

1) Zehn Gramm eines zum dünnsten Blatte ausgewalzten Kupfers wurden unter der Muffel in einem Probirofen auf einer gewogenen Platinscheibe verbrannt. Das Metall verwandelte sich in schwarzes Oxyd. Die Masse hatte um 1,05 g an Gewicht zugenommen.

---

*) Offenbar ist der Fall der nämliche, als der, wenn Kohle in Sauerstoffgas brennt: die Kohle dilatirt sich, und doch wird die Hitze sehr gross. Wenn eine Kohle zwischen den Spitzen zweier Metalldrähte, die mit den Endplatten einer grossen galvanischen Batterie verbunden sind, in Stickgas zum Glühen kommt, und der Zuschauer glaubt, sie brenne, so ist das nicht die nämliche Feuererscheinung, und ihre Ursache kann von jener etwas verschieden sein. Der Schwefel ist gegen die Metalle, nächst dem Sauerstoffe, der am meisten negative von allen bekannten Körpern; daher auch die Schwefelsäure, als eine Verbindung der beiden negativsten Körper, die stärkste, das heisst, die negativste Säure gegen alle salzbare Basen ist. Sollte nicht das Erscheinen des Feuers in einer elektrochemischen Entladung zu suchen sein? Aus *Davy*'s vortrefflichen Untersuchungen liesse sich vieles zu Gunsten dieser Meinung anführen, die mir nicht unwahrscheinlich ist, und mir scheint *Davy* selbst darauf hindeuten zu wollen.

2) Fünf Gramm Kupfer wurden in Salpetersäure in einem gewogenen gläsernen Kolben aufgelöst, zum Trocknen abgedunstet und geglüht. Ich erhielt 6,12 g schwarzes oxydirtes Kupfer.

3) Der Versuch wurde nochmals auf gleiche Weise angestellt, und gab 6,145 g Oxyd.

4) Es wurden 10 g Kupfer in Salpetersäure aufgelöst und mit neutralem kohlensaurem Kali (das in einem Platingefässe aus gereinigtem Weinsteine zubereitet war) niedergeschlagen. Der ausgewaschene Niederschlag wog geglüht 12,33 g. Aus der mit dem Alkali vermischten Flüssigkeit wurde durch Schwefel-Wasserstoffgas noch mehr Kupfer ausgeschieden, welches, zum schwarzen [**282**] Oxyde verbrannt, 0,08 g wog: mit dem vorigen also 12,41 g.

5) Zehn Gramm Kupfer wurden in Salpetersäure in einer gläsernen Retorte aufgelöst, die Säure behutsam bis zur Trockenheit abdestillirt, und die Masse in der Retorte geglüht, welche dadurch 12,38 g an Gewicht gewonnen hatte. Die übergegangene Säure wurde umdestillirt, und die am Ende übrig bleibende grüne Flüssigkeit erstlich mit Alkali, dann mit Schwefel-Wasserstoffgas niedergeschlagen. Sie gab noch 0,07 g schwarzes Oxyd; macht mit dem vorigen 12,45 g.

Man sieht aus diesen Versuchen, wie schwer es ist, in ihnen ein ganz scharfes Resultat zu erhalten, indem das Kupfer beim Verbrennen zum Theil verfliegt, und beim Oxydiren durch Salpetersäure von den Dämpfen der zerlegten Säure zum Theil mit hinweggerissen wird. Der 4. und 5. Versuch kommen, allem Anscheine nach, der Wahrheit am nächsten. Sie bedürfen aber einer Correction, die ich nicht mit der Gewissheit zu bestimmen vermag, welche für völlige Zuverlässigkeit der Versuche erfordert wird. Es enthält nämlich, wie bekannt, jedes Kupfer Kohle und ein wenig Schwefel. Nehmen wir an, dass diese $\frac{1}{2}$ Procent vom Gewichte des Kupfers ausmachen, so ist die Menge des Sauerstoffs, welche die Versuche geben, um dieses Gewicht zu klein, und muss also auf 10 g Kupfer um 0,05 g vermehrt werden, weil sich die Masse des Kupfers beim Oxygeniren [**283**] um eben so viel vermindert. Da nun 100 Th. Kupfer, in Versuch 5, 24,5 Th. an Gewicht zunehmen, so können wir mit ziemlicher Gewissheit bestimmen, dass 100 Th. reines Kupfer ungefähr 25 Th. Sauerstoff in sich aufnehmen, und dass also das Kupferoxyd in runden Zahlen zusammengesetzt ist aus

Kupfer	80	100
Sauerstoff	20	25
	100	125

B. Kupferoxydul.

Es wurden 10 g Kupferoxyd mit 10 g Gaarkupfer (*Sprit-koppar*) gemengt, und in einer luftdicht verschlossenen Flasche mit 75 g concentrirter Salzsäure übergossen. Die Mischung blieb 3 Tage hindurch auf einem warmen Ofen stehen, nur wurde sie dann und wann geschüttelt. Das unaufgelöste Kupfer wurde auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gut ausgewaschen, und dann, über das Filtrum ausgebreitet, auf einer Platte aus Gusseisen eilends getrocknet; es wog 1,97 g. Auf Kosten des im Oxyde befindlichen Sauerstoffs hatten sich also 8,03 g Kupfer aufgelöst. Nun aber waren auch im Oxyde 8 g Metall zugegen; es enthielt also das neu gebildete Oxydul, welches sich in der Säure aufgelöst hatte, die *doppelte* Menge Metall als das Oxyd[9]. Der Unterschied von 0,03 g bei diesem Versuche entstand wahrscheinlich durch das Einwirken der concentrirten Säure auf das Kupfer, wodurch auch ein wenig Wasserstoffgas [**284**] erzeugt wurde, das sich bei Eröffnung des Gefässes mit Gewalt heraus begab. Es nehmen also 100 Th. Kupfer, um Oxydul zu werden, dem Versuche nach, 12,3 g, und der Berechnung nach, 12,5 g Sauerstoff auf, und das Kupferoxydul besteht aus

Kupfer	88,89	100,0
Sauerstoff	11,11	12,5 *).

Berechnen wir den Sauerstoffgehalt des Kupferoxyduls aus dem Mischungsverhältniss des Schwefelkupfers, nach derselben Regel, welche wir bei dem Blei aufgefunden haben (100 Th. Blei nehmen 15,6 Th. Schwefel und 7,8 Th. Sauerstoff; 100 Th. Kupfer aber nehmen 25,6 Th. Schwefel auf, und es verhält sich 15,6 : 7,8 = 25,6 : 12,8), so finden wir eine Zahl (12,8), welche sich von dem Resultate der Versuche nur unbedeutend entfernt. Bei der Analyse des salzsauren Kupfers werden wir hierfür neue Bestätigungen erhalten.

---

*) *Chenevix*, der den Sauerstoffgehalt dieses Oxyduls durch einen ganz ähnlichen Versuch bestimmt hat, fand ihn ein wenig grösser, nämlich 11,5 in 100 Th. Oxydul, oder 100 Th. Kupfer hatten nach ihm 13 Th. Sauerstoff aufgenommen.

Ehe ich aber in diesen Untersuchungen weiter gehe, muss ich einen andern Gegenstand verhandeln, nämlich das wahre Mischungsverhältniss des salzsauren Silbers, welches bei Versuchen mit Salzsäure zu kennen ganz unumgänglich nöthig ist.

[285] VI. Analyse des salzsauren Silbers und des salzsauren Baryts.

Rose, und später *Bucholz*, haben diese Salze mit einer Genauigkeit untersucht, dass man glauben sollte, dieser Gegenstand sei jetzt ganz vollständig erörtert, und dieses um so mehr, da ihre Resultate sehr nahe mit einander übereinstimmen. Nichtsdestoweniger sind ihre Angaben *unrichtig*. Der Fehler in denselben hat seinen Grund in der fehlerhaften Analyse der Barytsalze. Von allen, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, ist *Wenzel* der Wahrheit am nächsten gekommen, und man muss gegen diesen verdienstvollen Chemiker so gerecht sein, zu erklären, dass seine Versuche mit einer Genauigkeit angestellt sind, die sich von seinem Zeitalter gar nicht erwarten liess. *Wenzel* fand in 100 Th. salzsaurem Silber 75,33 Silber, 6,4 Sauerstoff und 18,27 Salzsäure. *Bucholz* und *Rose* dagegen fanden darin 75 Th. Silber, 7,5 bis 7 Th. Sauerstoff, und 17,5 bis 17,75 Salzsäure.

1) Ich löste 3 g reines Silber (das aus salzsaurem Silber reducirt, und, um es von Kohle zu befreien, in offenem Feuer ohne Bedeckung eine Zeit lang war geschmolzen erhalten worden) in einem kleinen gewogenen gläsernen Kolben, und zwar in Salpetersäure, auf, setzte reine Salzsäure hinzu, und dunstete die Mischung bis zur Trockenheit ab, worauf sie von neuem mit Salzsäure übergossen, abgedunstet und dann [286] im Kolben geschmolzen wurde. Das geschmolzene farbenlose Hornsilber wog 3,98 g. Also hatten 100 Th. Silber 32,7 Th. Sauerstoff und Salzsäure aufgenommen, und 100 Th. salzsaures Silber enthalten 75,358 Th. Silber.

2) Aus 10 g auf gleiche Weise gereinigtem und behandeltem Silber erhielt ich 13,275 geschmolzenes salzsaures Silber. Also enthalten 100 Th. salzsaures Silber 75,3296 Th. Silber.

3) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salzsäure aufgelöst; die Auflösung wurde in einen gewogenen Platintiegel gegossen, behutsam zum Trocknen abgedunstet und geglüht. Ich erhielt 10,56 g salzsauren Baryt.

4) Dieser Versuch wurde so wiederholt, dass die Masse im Kolben blieb und darin eingetrocknet und geglüht wurde; sie gab wieder 10,56 g salzsauren Baryt.

Da 100 Th. kohlensaurer Baryt 78,4 Th. Baryt enthalten, so müssen diese 10,56 g salzsaurer Baryt 2,72 g Salzsäure aufgenommen haben. Aber es ist 10,56 : 2,72 = 100 : 25,75. *Wasserfreier salzsaurer Baryt*[10]) besteht also aus

Salzsäure	25,75	100
Baryt	74,25	288,4
	100,00	388,4

Könnte man für den kohlensauren Baryt ein bis in die Zehntausendtheile genaues Resultat erhalten, so würde auf diese Weise eine ganz zuverlässige [287] Analyse zu gewinnen sein. sein. Da das aber nicht möglich ist, so entsteht eine kleine Unsicherheit in jeder Analyse salzsaurer Salze, doch kann der Fehler nicht viel über $\frac{1}{1000}$ hinausgehen.

Bucholz erhielt aus 84 Gran geglühtem salzsauren Baryt $94\frac{1}{2}$ Gran geglühten schwefelsauren Baryt; dieses giebt, wenn man nach seiner Analyse des schwefelsauren Baryts rechnet, die Menge der Salzsäure bis zu $1\frac{1}{2}$ Procent zu gering; wenn man aber nach meiner Analyse jenes Salzes rechnet, so enthalten die $94\frac{1}{2}$ Gran 62,37 Gran reinen Baryt. Nun aber sind 84 : 62,37 = 100 : 74,25; dieses giebt also in 100 Th. salzsaurem Baryt genau dieselbe Menge Baryt, welche ich darin gefunden habe. Dieses Resultat dient zu einer Bestätigung der Richtigkeit meiner Bestimmung, sowohl für das Mischungsverhältniss des salzsauren, als für das des schwefelsauren Baryts.

5) Die in Versuch 4 gewonnenen 10,56 g salzsaurer Baryt wurden in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Das geschmolzene Hornsilber wog 14,55 g, genau übereinstimmend mit *Bucholz*'s Versuch, und von dem Versuche *Rose*'s nur wenig abweichend. Es enthalten also 100 Th. *salzsaures Silber* 18,697 Salzsäure, oder bestehen, ohne sonderlichen Fehler der Angabe, aus

Salzsäure	18.7	100
Silberoxyd	81.3	434,8
	100,0	534,8

[288] Das *Silberoxyd* wird also, nach diesem Versuche, bestehen aus

Silber	92,67	100,000
Sauerstoff	7,33	7,925
	100,00	107,925

VII. Schwefelsaures Kupfer.

Fünf Gramm neutrales schwefelsaures Kupfer, das in einem Platintiegel bei der Hitze des schmelzenden Zinns zum Verwittern gebracht war, wurden in Wasser aufgelöst, und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag, ausgewaschen und geglüht, wog 7,22 g, welches einen Gehalt von 2,455 g Schwefelsäure anzeigt. Werden diese von den 5 g abgezogen, so bleiben 2,545 g für das Kupferoxyd übrig. Schwefelsaures Kupferoxyd besteht also aus

Kupferoxyd	50,90	103,66
Schwefelsäure	49,10	100,00
	100,00	203,66

Wenn 100 Th. Schwefelsäure in der Basis, durch die sie gesättigt werden, 20,29 Th. Sauerstoff voraussetzen, so muss eben diese Menge in 103,66 Th. Kupferoxyd enthalten sein. Es ist aber 125 : 25 = 103,66 : 20,73. Das Resultat der Berechnung weicht also sehr wenig von dem der Analyse ab. Der Berechnung zufolge müssten 100 Th. Schwefelsäure durch 101,45 Th. Kupferoxyd gesättigt werden; eine Verschiedenheit, welche vielleicht von zurückgebliebenem Wasser in dem zerlegten Salze herrührt. Man sieht ferner, [289] dass in dem schwefelsauren Kupfer 100 Th. metallisches Kupfer mit 50 Th. Schwefel verbunden sind; welches ganz unbedeutend weniger als das Doppelte von dem ist, was das Kupfer im Minimum seines Schwefelgehalts aufnimmt.

Das bekannte *basische schwefelsaure Kupfer*, glaubte ich, werde ebenfalls das Kupfer und den Schwefel in dem bei diesem Versuche gefundenen Verhältnisse enthalten. Ich fällte, um dieses zu untersuchen, eine Auflösung des schwefelsauren Kupfers durch kaustisches Ammoniak so, dass sich nicht der ganze Kupfergehalt absonderte. Das basische Salz wurde auf ein Filtrum gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gelinde geglüht. In Salpetersäure aufgelöst und durch salpetersauren Baryt niedergeschlagen, zeigte es sich bestehend aus 20 Th. Schwefelsäure und 80 Th. Kupferoxyd. Die Säure sättigte also in dem

basischen Salze beinahe 4 mal so viel Basis, als in dem neutralen Salze, und 100 Th. Kupfer nehmen in diesem Falle nur halb so viel Schwefel auf, als im Schwefelkupfer. Dieses führt auf die Vermuthung, dass Kupfer und Schwefel in dem *schwefelsauren Kupferoxydul* in dem gesuchten Verhältnisse vorhanden sein mögen. Dieses Salz ist mir aber, seiner Bereitung und seinen chemischen Kennzeichen nach, unbekannt; doch lässt sich die Mischung desselben auf zweierlei Weise berechnen, und beide Berechnungen geben beinahe das nämliche Resultat. Wenn im Schwefelkupfer 100 Th. Kupfer [**290**] 25 Th. Schwefel aufnehmen, so müssen 125 Th. Schwefelkupfer 173,86 Th. schwefelsaures Kupferoxydul geben, und 100 Th. Schwefelsäure durch 183 Th. Kupferoxydul sich sättigen lassen. Wir werden aus dem Folgenden finden, dass 100 Th. Salzsäure durch 278,4 Th. Kupferoxydul gesättigt werden. Nun aber muss die Menge des Baryts zu der Menge des Kupferoxyduls, welche 100 Th. Salzsäure sättigen, sich verhalten, wie die Menge Baryt zu der Menge Kupferoxydul, welche 100 Th. Schwefelsäure zu sättigen vermögen, 288,4 : 278,4 = 194 : 187; eine Berechnung, deren Resultat, 187, sich nur um $3\frac{3}{4}$ von der vorigen entfernt.

VIII. Salzsaures Kupfer.

Ich habe weiter oben die Vermuthung geäussert, es erfordere jede Säure, so gut als die Schwefelsäure, um gesättigt zu werden, immer den nämlichen Sauerstoffgehalt in der Basis. Um dieses jetzt genauer zu prüfen, wählte ich die Salzsäure.

a) *Salzsaures Kupferoxydul.* Eine Auflösung von salzsaurem Kupferoxydul in concentrirter Salzsäure wurde mit gekochtem Wasser niedergeschlagen, und der Niederschlag mit kochend heissem Wasser gut ausgewaschen, in einem Filtrum ausgepresst, auf einem erhitzten Ziegelsteine eilends getrocknet, und in eine kleine gläserne Retorte gebracht und in ihr in der Glühhitze geschmolzen. Von diesem geschmolzenen Salze wurden [**291**] 6 g in reiner Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Der Niederschlag wog, nachdem er geschmolzen worden, 7,12 g, welches einer Menge von 1,321 g Salzsäure entspricht. Salzsaures Kupferoxydul besteht also aus

Salzsäure	26,42	100,0
Kupferoxydul	73,58	278,4
	100,00	378,4

und diejenige Menge Kupferoxydul, wodurch 100 Th. Salzsäure gesättigt werden, enthält 30,93 Th. Sauerstoff; denn es ist 112,5 : 12,5 = 278,4 : 30,93.

b) *Salzsaures Kupferoxyd.* Es wurden 4 g schwarzes Kupferoxyd in Salzsäure aufgelöst, und, um die überflüssige Säure zu entfernen, behutsam abgedunstet. Es bildete nun eine helle leberbraune Masse, die an der Luft ihr Krystallisationswasser und zugleich ihre Farbe wieder bekam. Das Salz wurde in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Das geschmolzene Hornsilber wog 14,4 g, und diesen entsprechen 2,69 g Salzsäure. Salzsaures Kupferoxyd besteht also aus

Salzsäure	40,21	100,0
Kupferoxyd	59,79	148,7
	100,00	248,7

Berechnet man diesen Versuch nach den Analysen des schwefelsauren Baryts, des schwefelsauren Kupferoxyds (wobei 100 Th. Schwefelsäure [**292**] für die Sättigung von 101,8 Th. Kupferoxyd angenommen werden) und des salzsauren Baryts, so erhält man, da 194 : 101,8 = 288,4 : 151,3, durch die Berechnung 2,6 Th. Kupferoxyd mehr als der Versuch giebt.

In diesem Versuche haben 100 Th. Salzsäure in der Basis, durch die sie gesättigt worden, 30 Th. Sauerstoff aufgenommen; denn 125 : 25 = 148,7 : 30, folglich 0,94 weniger als in dem vorigen Versuche (nach der Berechnung 30,2 oder 0,7 weniger): eine Verschiedenheit, welche bei der jetzigen Beschaffenheit der Analysen ohne Bedeutung ist. Ich betrachte daher diesen Versuch als einen abermaligen Beweis, dass das Kupferoxyd die doppelte Menge Sauerstoff als das Oxydul enthalte. Dass übrigens dasjenige Kupferoxydul, wodurch eine bestimmte Menge Salzsäure gesättigt wird, die nämliche Menge Sauerstoff enthalten müsse, wie das Kupferoxyd, durch welches sie gesättigt wird, ist schon durch die Bereitungsart des Oxydulsalzes ausser allem Zweifel.

c) *Basisches salzsaures Kupferoxyd.* Eine Auflösung des neutralen salzsauren Kupfers würde mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so, dass sich nicht der ganze Kupfergehalt ab-

schied. Der schleimige grüne Niederschlag wurde auf dem Filtrum mit kochend heissem Wasser ausgewaschen: da aber das Wasser zu langsam hindurch ging, wurde er, nach einer Auslaugung von zwei Tagen, getrocknet, gepulvert, und nun ferner mit Weingeist [293] ausgekocht. Das Salz wurde darauf stark getrocknet, während dessen es eine gelbbraune Farbe annahm. Ich brachte davon 5 g in Salpetersäure, die Auflösung ging sehr langsam von statten. Als sie vollendet war, schlug ich sie mit salpetersaurem Silber nieder. Das geschmolzene Hornsilber wog 3,3 g, zeigte also einen Gehalt von 0,617 g Salzsäure. Die Flüssigkeit kochte ich mit Quecksilber, um das Silberoxyd abzuscheiden, dunstete sie dann in einem gewogenen Platintiegel ab und glühte sie; sie gab 3,680 g schwarzes Kupferoxyd. Das basische Salz besteht also aus

Salzsäure	14,36	100
Kupferoxyd	85,64	596
	100,00	696

Es werden also 100 Th. Salzsäure in diesem Salze durch 4 mal so viel Basis, wie in dem neutralen, gesättigt; denn es ist 148,7 × 4 = 594,8, welches bis auf 1,2 Th. mit dem Resultate des Versuchs übereinstimmt.

IX. Salzsaures Blei.

1) Es wurden 5 g gelbes Bleioxyd in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salzsäure aufgelöst, zum Trocknen abgedunstet, und im Kolben geschmolzen. Sie gaben 6.187 g salzsaures Blei.

2) Zehn Gramm gelbes Bleioxyd gaben bei einem ähnlichen Versuche 12,30 g geschmolzenes salzsaures Blei. Etwas weniges Hornblei verflog während des Schmelzens mit einem deutlichen Dampfe, [294] dessen Geruch nicht sauer, sondern demjenigen ähnlich war, der aus flüchtigen Metallsalzen entsteht. — Diesen beiden Versuchen zufolge besteht salzsaures Blei aus 81 bis 80,82 Th. Bleioxyd und 19,0 bis 19,18 Th. Salzsäure.

3) Fünf Gramm in Rothglühhitze geschmolzenes salzsaures Blei wurden in Wasser, das mit ein wenig Salpetersäure angeschwängert worden war, aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Der geschmolzene Niederschlag wog 5,11 g; und dies giebt 19.13 Th. Salzsäure auf 100 Th. des Bleisalzes.

4) Der Versuch wurde erneuert und gab 5,09 geschmolzenes salzsaures Silber, woraus sich 19,04 Salzsäure ergeben.

Nach diesen Versuchen besteht also das salzsaure Blei aus

Salzsäure	19,18	100,0
Bleioxyd	80,82	421,4
	100,00	521,4

Berechnet man den Versuch nach den Analysen des schwefelsauren Baryts, des Bleioxyduls und des salzsauren Baryts, so verhält sich 194 : 280 = 288,4 : 416,2. Diese Berechnung entfernt sich also um 5,2 vom Versuche, und wie oft ich auch diese Versuche erneuert habe, bin ich dem Fehler dennoch nicht auf die Spur gekommen. Nimmt man, einem der Versuche zufolge, den Baryt, wodurch 100 Th. Schwefelsäure gesättigt werden, zu 193 an, so erhält man doch nur 419 Th. Bleioxyd für 100 Th. Salzsäure. Dasjenige [295] Oxyd, welches 100 Th. Salzsäure sättigt, enthält, nach dem Resultate des Versuchs, 30,49, und nach der Rechnung 30,1 Th. Sauerstoff. Da 100 Th. Salzsäure bei dem Bleioxyde die nämliche Quantität Sauerstoff, wie bei den zwei Oxydationsgraden des Kupfers, aufnehmen, so wird hierdurch der in dem Vorigen von mir aufgestellte Satz noch ferner bestätigt.

Ich muss aber bei dieser Gelegenheit eine Anomalie eingestehen, die ich mir noch nicht zu erklären weiss, die aber irgend eine Unrichtigkeit in denjenigen meiner Versuche voraussetzt, auf die ich am meisten bauen zu können glaubte. Es werden 100 Th. Salzsäure durch 434,8 Th. Silberoxyd gesättigt, und diese enthalten 31,9 Sauerstoff. Da nun die Analysen, sowohl des Bleioxyds und des salzsauren Bleies, wie auch besonders des salzsauren Silbers, so beschaffen zu sein scheinen, dass bei ihnen Genauigkeit möglich ist, und sie überdies durch controllirende Proben bestätigt werden, so vermag ich nicht gut einzusehen, worin der Hauptfehler liegen möge. Hat das Silbersalz einen Wassergehalt? Ich habe das salzsaure Silber in der Glühhitze umgeschmolzen, ohne dass es etwas einbüsste. Ist der Sauerstoffgehalt des Bleies zu gering? Ich weise auf die Versuche mit schwefelsaurem Blei hin, bei denen der Versuch 2 gerade durch diese Frage veranlasst wurde, welchem zufolge 100 Th. metallisches Blei mit Schwefelsäure genau so viel schwefelsaures [296] Blei geben, als 107,8 Th. Bleioxyd. Oder ist die Analyse des salzsauren Bleies unrichtig? Dem wider-

spricht aber nicht nur das Resultat der Berechnung, von welchem sie sich dann noch mehr entfernen müsste, sondern auch das Resultat der Fällungen mit salpetersaurem Silber. — Der Unterschied von 1,41 Th. Sauerstoff zwischen dem Blei- und dem Silberoxyd ist zwar nicht sehr bedeutend; er muss aber doch irgend einen Grund haben[11]).

X. Eisen und Schwefel.

Proust hat schon längst gezeigt, dass sich mehrere Metalle mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen verbinden lassen, im Maximum und im Minimum. Es schien mir interessant, zu untersuchen, inwiefern brennbare Körper, bei ihren Verbindungen mit einander, denselben Gesetzen, wie bei ihrer Vereinigung mit dem Sauerstoffe, gehorchen. Hierbei fiel meine Wahl auf das Schwefeleisen, weil es durch Versuche, die mir schon bekannt waren, sich am leichtesten analysiren liess.

A. Schwefelsaures Eisen im Minimum.

Ich vermengte 1 Th. reines, beinahe kohlenfreies Eisen, das zu der Dünne eines Blattes ausgewalzt war, mit 3 Th. reinem Schwefel, und erhitzte sie in einer kleinen gläsernen Retorte mit angekitteter Vorlage. Nachdem der Schwefel hinüberdestillirt war, brachte ich die Masse zum Glühen, und als das Gas in der Retortenkugel die gelbe Farbe verloren hatte, liess ich den Apparat [**297**] sich abkühlen. Die kalte Masse hatte die Form der Eisenblättchen behalten, und als sie berührt wurde, fielen gelbe, etwas glänzende, ziemlich dicke Lamellen von dem noch unangegriffenen Eisen ab. Diese Lamellen hatten Krystallbruch und Metallglanz. Während sie noch zusammen hingen, wurden sie durch den Magnet nicht angezogen, wohl aber nach geschehener Pulverung.

Zwei Gramm dieser Lamellen, in grossen und ordentlichen Stücken, wurden mit Königswasser digerirt, bis nichts weiter unaufgelöst war, und die Auflösung mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Der Niederschlag gab 5,38 g geglühten schwefelsauren Baryt.

Nach den oben von mir angeführten Versuchen enthalten 100 Th. schwefelsaurer Baryt 34 Th. Schwefelsäure, und darin 13,795 Th. Schwefel. Die hier erhaltenen 5,38 g geben also

0,742 g Schwefel, oder 37,1 Procent vom Gewichte des Schwefeleisens*).

Die mit Baryt niedergeschlagene Flüssigkeit wurde durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, und dann mit kaustischem Ammoniak versetzt. Das geglühte Eisenoxyd wog 1,82 g, welches 1,26 g [298] Eisen giebt. Hier war also ein Ueberschuss von 0,002 g entstanden, der wohl auf Rechnung des etwas zu grossen Schwefelgehalts in der Schwefelsäure, so wie ich ihn annehme, zu setzen ist, doch auch in einer nicht ganz vollkommenen Genauigkeit der gebrauchten Gewichte liegen kann. Berechnet man den Schwefelgehalt nach der Menge des Eisens, so haben 100 Th. Eisen 58,73 Th. Schwefel aufgenommen, und Schwefeleisen im *Minimum* besteht dann aus

Schwefel	57	58,73
Eisen	63	100,00
	100	158,73

Berechnet man den Schwefelgehalt dagegen nach der Menge des Schwefels, so kommen 58,88 Th. Schwefel auf 100 Th. Eisen, und 100 Th. Schwefeleisen im Minimo bestehen aus 37,1 Th. Schwefel und 62,9 Th. Eisen.

B. Schwefeleisen im Maximum.

Um den Schwefelgehalt dieser Zusammensetzung zu bestimmen, pulverte ich wiederum einen Theil jener Lamellen sehr fein, vermengte das Pulver mit fein gestossenem Schwefel, und destillirte das Gemenge in einer kleinen gläsernen Retorte bei sehr gelinder Hitze, so lange noch etwas Schwefel überging. Die herausgenommene Masse hatte, wie vorher, die Gestalt eines Pulvers, und nur eine etwas hellere Farbe, und liess sich vom Magnet zum Theil anziehen. Doch wollte sie sich in Salzsäure nicht auflösen. Zwei Gramm derselben [299] wurden in einem offenen Platintiegel gebrannt, und liessen 1,4 g rothes, gar nicht magnetisches Eisenoxyd übrig, welches einem Quantum Eisen von 0,97 g entspricht. Die übrigen 1,03 g waren also

*) *Hatchett*, der den natürlichen Magnetkies untersuchte, fand 36,9 [*Annal.* B. 25 S. 58]. Allein seine Zerlegungsmethode und die seiner Berechnung der Resultate zum Grunde gelegten Data sind von der Beschaffenheit, dass ich die Uebereinstimmung seiner Versuche mit den meinigen, sowohl bei dieser als bei der folgenden Analyse, als etwas ganz Zufälliges betrachten muss.

Schwefel. — Folglich hatten in diesem Versuche 100 Th. Eisen 106,5 Th. Schwefel in sich aufgenommen. Da aber der entstandene Schwefelkies noch zum Theil magnetisch war, vermuthete ich, er habe einige Aehnlichkeit mit rothem Eisenoxyde, welches durch zu heftiges Glühen in einem geringen Grade zum Oxydul reducirt worden, und aus diesem Grunde dem Magnet aufs neue gehorcht.

Ich destillirte daher 20 g sehr reinen natürlichen Schwefelkies in einer kleinen gläsernen Retorte mit einer Vorlage. Zuerst ging eine Spur von Feuchtigkeit über, die, nach geendigtem Versuche, in Gestalt eines ölähnlichen Tropfens in der Vorlage zu finden war, und welche ich für concentrirte Schwefelsäure hielt; allein durch Verdünnung mit Wasser wurde die Flüssigkeit milchweiss und war nicht im geringsten sauer. Es war also weder Wasser noch Schwefelsäure. Ich habe ihr keine fernere Aufmerksamkeit widmen können; vielleicht war sie sogenannter Schwefel-Alkohol. Die in der Retorte befindliche Masse blieb eine gute Weile dem Rothglühen ausgesetzt; sie hatte 4,4 g Schwefel verloren, welche sich in dem Retortenhalse und in der Vorlage angesammelt hatten. Von den übrigen 15,6 g wurden 5 g in Salpetersäure [**300**] aufgelöst, dann in einem gewogenen Platintiegel zur Trockenheit abgedunstet und geglüht, worauf 4,3 g rothes Oxyd rückständig blieben, welches durchaus vom Magnet nicht angezogen wurde. In Salzsäure aufgelöst gab es 0,02 Kieselerde. Diesen 4,3 g rothen Oxyds entsprechen 13,416 für die ganze Masse, und wenn man 0,0625 für die Kieselerde abzieht, so bleiben 13,35 übrig, welchen eine Menge von 9,258 g metallischem Eisen entspricht. Es bleiben dann 107 g für den Schwefel übrig. Also waren 100 Th. Eisen mit 115,5 Th. Schwefel verbunden, d. h. mit beinahe der doppelten Menge als in dem Schwefeleisen im *Minimum*.

Ich wiederholte den Versuch noch einmal mit einigen ausgewählten Stücken eines andern Schwefelkieses. Er wurde sehr fein gepulvert, in einem gewogenen Platinschälchen unter der Muffel eines Probirofens geröstet, und während dessen dann und wann mit einem, zugleich mit dem Schälchen gewogenen, Rührhaken aus Platin umgerührt. Es gaben mir 10 g Schwefelkies 6,67 g rothes Oxyd, welches der Magnet nicht im geringsten zog, und sich in Salzsäure, mit Hinterlassung von 0,07 g Kieselerde, auflöste. Die 6,6 g rothes Oxyd zeigen 4,5775 g reines Eisen an, welches, mit der Kieselerde zusammengerechnet und vom Gewichte des Kieses abgezogen, für den Schwefel

5,3525 g giebt. Also waren 100 Th. Eisen mit 117 Th. Schwefel verbunden [301] gewesen, und Schwefeleisen im *Maximum* besteht aus

Eisen	46,08	100
Schwefel	53,92	117
	100,00	217

Dass 100 Th. Eisen im *Minimum* des Schwefelgehalts $58\frac{3}{4}$, im *Maximum* aber 117,2 Th. Schwefel (also 0,3 Th. weniger als das Doppelte), diesen meinen Versuchen zufolge in sich aufnehmen, deutet auf irgend eine kleine Unrichtigkeit in einem der beiden Versuche. Nimmt man an, die Kieselerde, welche ich in dem Schwefelkiese gefunden habe, sei in ihm metallisch vorhanden (welches die richtige Voraussetzung sein möchte), so enthielt er nur 0,04 Kieselbasis, und der Schwefelgehalt für 100 Th. Eisen wird 117,5, also genau so, wie ihn die Rechnung giebt, wenn man den wenigen Schwefel vernachlässigt, womit die Kieselbasis verbunden sein könnte, sofern die beiden Körper mit einander irgend in Verwandtschaft stehen.

Es lässt sich als ziemlich ausgemacht ansehen, dass zwischen Eisen und Schwefel keine anderen Verbindungen, als die beiden hier untersuchten, stattfinden. Doch aber kommt man bei der Bereitung des künstlichen Schwefelkieses nicht selten auf Producte, die eine andere Zusammensetzung haben. Dieses war z. B. der Fall bei meinen Versuchen zur Analyse des Schwefelwasserstoffs*). [302] Das Schwefeleisen, dessen ich mich damals zu der Gasbereitung bediente, enthielt $36\frac{1}{4}$ Th. Schwefel auf 100 Th. Eisen. Ueberhaupt habe ich bei der Bereitung von Schwefeleisen im Maximum durch Glühen in geschlossenen Gefässen jedes Mal gefunden, dass, wenn die Masse nicht zum Schmelzen gebracht worden war, das Eisen immer eine grössere Menge Schwefel zurückhielt, als das Schwefeleisen im Minimum in sich aufnimmt. In zwei verschiedenen Versuchen fand ich diesen grösseren Schwefelgehalt einigermaassen unveränderlich; in dem einen hatten 100 Th. Eisen 68,6, in dem andern 68,2 Th. Schwefel zurückbehalten. Wenn man bei Bereitung von Schwefeleisen das Eisen im Ueberschusse zusetzt, wird während des Schmelzens ein Antheil metallisches Eisen in dem Schwefeleisen aufgelöst, und diese Auflösung kann eben solche

*) *Afhandlingar y Fysik, Kemi och Mineralogie*, 2. Haftet. Sid. 86. Stockholm 1807.

unmerkliche Abstufungen haben, wie z. B. die Auflösung eines Salzes in Wasser. — Verhielte es sich nicht auf diese Weise, so wäre die ganze Lehre, für die so viele Versuche schon gesprochen haben, ein blosser Gedanke, dem in der Wirklichkeit nichts entspräche.

[303] Wir haben gesehen, dass sich Schwefelblei, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch Schwefelkupfer, zu neutralen Salzen oxydiren lassen. Die Frage ist jetzt: Gilt das nämliche auch von dem Schwefeleisen?

XI. Schwefelsaures Eisen.

Krystallisirtes schwefelsaures Eisen, das durch Auflösung von Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten worden war, wurde zu einem gröblichen Pulver gestossen, erst mit Wasser gewaschen, dann mit ein wenig Weingeist digerirt, um die freie Schwefelsäure ganz hinweg zu bringen, und darauf zwischen Löschpapier getrocknet. Nachdem ich das Verwitterte von demselben abgerieben und weggeblasen hatte, wurden 10 g dieses Salzes in einer gläsernen Retorte einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Rothglühen stieg. Sie verloren 4,63 g Wasser. Ich hoffte, wenn sich alles Wasser entfernen liesse, würde ich nachher aus der Analyse des trocknen Salzes den Sauerstoffgehalt desjenigen Oxyduls ausrechnen können, der mit der Schwefelsäure in Verbindung getreten war; als ich aber diesen Versuch mehrere Male mit verschiedenem Resultate erneuerte, fand ich, dass mit der letzten Portion Wasser zugleich ein Theil der Säure, zur schwefligen reducirt, entweicht.

1) Es wurden 9 g krystallisirtes und gewaschenes Salz in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure [304] in grossem Ueberschusse versetzt, bis zur völligen Oxydation des Oxyduls damit gekocht, und die Flüssigkeit dann mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wog 7,685 g, denen 2,613 Schwefelsäure, also 1,06 g Schwefel, entsprechen. Die Flüssigkeit wurde von dem Baryt durch Vermischung mit Schwefelsäure befreit, und dann mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Sie gab 2,59 g rothes Eisenoxyd, in denen 1,796 g Eisen enthalten sind. Folglich waren darin 100 Th. Eisen mit 59 Th. Schwefel verbunden.

2) Zehn Gramm schwefelsaures Eisen, auf eben die Weise behandelt, gaben 8,5 g geglühten schwefelsauren Baryt und 2,87 g Eisenoxyd. Ersteren entsprechen 2,89 g Schwefelsäure

und 1,172 g Schwefel; letzteren 1,99 g Eisen. Also hatten 100 Th. Eisen 58,9 Th. Schwefel aufgenommen.

3 Weil in diesen beiden Versuchen der schwefelsaure Baryt, alles Ueberschusses an Säure ungeachtet, einen Antheil Eisenoxyd an sich gezogen hatte, der ihn nach dem Glühen ins Gelbe schielen machte, veränderte ich den Versuch, so dass zuerst der Eisengehalt, dann die Schwefelsäure ausgesondert wurden. Zehn Gramm schwefelsaures Eisen gaben mir auf diese Weise 2,935 g rothes Eisenoxyd und 8,7 g schwefelsauren Baryt. Erstere zeigen einen Gehalt von 2,035 g Eisen, letztere von 2.958 g Schwefelsäure, also von 1,997 g Schwefel [305] an. Also kommen wiederum auf 100 Th. Eisen 58,9 Th. Schwefel.

Diese Versuche beweisen daher vollständig, dass das *schwefelsaure Eisenoxydul* den Schwefel und das Eisen in demselben Verhältnisse zu einander, wie das Schwefel-Eisen im *Minimum* enthält. Der geringe Unterschied von 0,15 Schwefel zu viel rührt unstreitig von kleinen Fehlern des Versuchs oder der Data für die Berechnung her, dass wir z. B. etwas zu viel Schwefel in dem Barytsalze können angenommen haben.

*Thenard**) hat 6 verschiedene Eisensalze durch Schwefelsäure, und unter diesen ein überschüssig saures beschrieben, welches aus Eisenoxydul und Schwefelsäure im Ueberschusse besteht. Man erhält es, wenn concentrirte Schwefelsäure zu einer Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxydul gesetzt wird. Ob ich gleich mehrere Male gesehen habe, dass Säuren die Salze aus ihren Auflösungen niedergeschlagen haben, ohne dem Niederschlage einen Ueberschuss an Säure zu ertheilen (die Salzsäure z. B. dem salzsauren Baryt und dem salzsauren Kupfer), so beschloss ich doch, diese Angabe genauer zu prüfen. Das weisse feinkörnige Salz, welches ich auf diesem Wege erhielt, wurde mit Wasser und Weingeist von der sauren Mutterlauge befreit, dann getrocknet, in Wasser aufgelöst und zerlegt. Es gab genau dieselben Mengen der Bestandtheile, als das neutrale [306] Salz, und als ich es in einer Retorte bis zur Krystallisation abdunstete, gab es auch Krystalle von der nämlichen Beschaffenheit. Das saure schwefelsaure Eisenoxydul *Thenard*'s ist also weiter nichts, als das neutrale Salz, durch die Säure niedergeschlagen, und farbenlos, weil es die Pulvergestalt hat. Hier war also keine Verbindung zu finden, welche dem Schwefeleisen im Maximum entspräche.

---

*) *Annales de Chimie*, t. 56. p. 59 u. folg.

Thenard, der das von mir untersuchte neutrale Salz für ein saures ansah (obgleich es dies in geringerem Grade, als das durch Säure niedergeschlagene, sei), führt ein *neutrales, smaragdgrünes*, schwefelsaures Eisen auf, welches man erhalten soll, wenn verdünnte Schwefelsäure mit überschüssiger Eisenfeile gekocht wird. Das schwefelsaure Salz, dessen ich mich zu den obigen Analysen bedient habe, war mit Eisenfeile so lange gekocht worden, als sie davon angegriffen wurden; und doch war es keineswegs dieses smaragdgrüne Salz.

Ich erwärmte nun eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxydul mehrere Tage lang in einem offenen Gefässe, und so wie sie verdunstete, setzte ich allmählich Wasser hinzu. Während dessen schlug sich ein gelbes Pulver nieder. Das zuletzt übrig bleibende Salz schoss in schiefen Rhomben an, und hatte eine *smaragdgrüne* Farbe. Einen Theil dieses Salzes hob ich auf, das übrige kochte ich mit Salpetersäure, und setzte es am [307] Ende in einem Platintiegel einer dem Glühen sich nähernden Hitze aus. Die von Salpetersäure befreite Masse wurde in Wasser aufgelöst; sie liess dabei ein rothes Pulver fallen, welches ich nachher für basisches schwefelsaures Eisenoxyd erkannte. Die Auflösung wurde zur Trockenheit abgedunstet, und der Rückstand, um alles Wasser daraus zu vertreiben, in einem Platintiegel erhitzt. Er wog nun 5,7 g. In Wasser aufgelöst setzte er wiederum etwas basisches Salz ab (dessen Säure zugleich mit dem Krystallisationswasser vertrieben war), welches nach dem Glühen 0,24 g wog. Die Auflösung im Wasser wurde zuerst mit kaustischem Ammoniak, dann mit Barytsalz niedergeschlagen. Das geglühte rothe Eisenoxyd wog 2,16 g, denen 1,498 g reines Eisen entsprechen. Das geglühte Barytsalz wog 9,7 g, und diesen entsprechen 3,3 g Schwefelsäure, welche 1,335 g Schwefel enthalten. Also waren in dem untersuchten Salze 100 Th. Eisen mit 89 Th. Schwefel, folglich gerade mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel (bis auf 0,5) vereinigt gewesen, als in dem Schwefeleisen im *Minimum* enthalten ist. Dieses giebt auf 100 Th. Schwefelsäure 65,46 Eisenoxyd, welche 20,1 g Sauerstoff enthalten, also wiederum bis auf 0,19 die nämliche Menge Sauerstoff, die, wie wir gefunden haben, in den Basen von 100 Th. Schwefelsäure vorausgesetzt werden. *Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd* besteht, diesen Analysen zufolge, aus

[308]

Schwefelsäure	60,44	100
Eisenoxyd	39,56	65.5
	100,00	165.5

Das gelbe Pulver, welches sich während der Digestion in offenem Gefässe aus dem neutralen schwefelsauren Eisenoxydul absetzte, und das von *Thenard* ein neutrales schwefelsaures Eisenoxyd genannt wird, ist ein *basisches schwefelsaures Eisenoxyd*. Ich nahm es auf ein Filtrum, wusch es sehr sorgfältig, und löste es, noch feucht, in reiner Salzsäure auf, welches ziemlich leicht von statten ging, indess das getrocknete Salz sich erst durch langes Kochen auflösen lässt. Die Auflösung wurde mit kaustischem Ammoniak und darauf mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen; ersteres gab 0,855 g geglühtes Eisenoxyd, letzterer 0,945 g geglühten schwefelsauren Baryt, welcher 0,321 g Schwefelsäure andeutet. Es waren hier also 100 Th. Schwefelsäure mit 266 Th. Eisenoxyd vereinigt gewesen, und das *basische Salz* besteht aus

Schwefelsäure	27,33	100
Eisenoxyd	72,67	266
	100,00	366

Da 100 Th. Schwefelsäure 65,5 Th. Eisenoxyd neutralisiren, in dem basischen Salze aber 266 Th., also 4 mal so viel Eisenoxyd aufnehmen, so finden wir hier dasselbe Gesetz wieder. wie bei den basischen Kupfersalzen. Dieses giebt auf 100 Th. Eisen 22 Th. Schwefel, welches zwar $\frac{1}{4}$ von der Menge des Schwefels ist, die wir in dem neutralen [309] Eisenoxydsalze gefunden haben, aber doch in keinem einfachen Verhältnisse zu der Schwefelmenge steht, mit welcher sich Eisen, ohne Dazwischenkunft eines dritten Körpers, vereinigen lässt; ein Beweis, dass sich die Natur in vielfach zusammengesetzten Körpern, unter gewissen Bedingungen, von den Verhältnissen entfernt, welche sie für einfachere Zusammensetzungen beobachtet. Wir sehen hier endlich, dass, wenn gleich in dem neutralen Eisenoxydulsalze das Verhältniss der Bestandtheile durch den Schwefel und das Eisen bestimmt wird, es in den basischen Eisenoxydsalzen durchaus nicht weiter von diesen, sondern von der Säure und der Basis abhängig ist; beide verbinden sich in ihnen in dem Verhältnisse, dass die Säure in dem neutralen Salze ihre bestimmte Sauerstoffmenge, und in dem basischen Salze das Vierfache dieser Menge aufnimmt; Umstände, welche sämmtlich

darin gegründet sind, dass das Eisenoxyd nicht das doppelte Quantum, sondern nur das $1\frac{1}{2}$fache des Sauerstoffs im Oxydul enthält. Hierdurch erzwingt die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen des Oxyds ein ganz anderes Verhältniss für den Schwefel und das Eisen der Eisenoxydsalze, als worin sie sich ursprünglich zu vereinigen streben. In den Kupferoxydsalzen finden dagegen zwischen dem Schwefel und dem Kupfer einerlei Verhältnisse statt, weil das Oxyd die doppelte Menge Sauerstoff als das Oxydul enthält. Jene, so zu sagen, halben Sprünge, bei denen im Nachfolgenden **[310]** nur $1\frac{1}{2}$ mal das Vorhergehende angetroffen wird, werden bei künftigen Analysen vielfacher Zusammensetzungen, soll anders die Analyse mathematisch richtig dargestellt werden, bei dem Chemiker eine höhere mathematische Geschicklichkeit und eine grössere Deutlichkeit der Begriffe erfordern, als nöthig gewesen sein würde, wenn sich diese Sprünge entweder nur als Verdoppelungen, oder wenigstens als Multipla nach ganzen Zahlen gezeigt hätten.

Ich habe vorhin erwähnt, dass sich aus der Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyduls basisches schwefelsaures Eisenoxyd absetzt, und das Salz, welches dann aus der Lauge anschiesst, *smaragdgrün* ist und schiefe Rhomben bildet. Dieses Salz ist eine *dreifache Verbindung* aus neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd und neutralem schwefelsaurem Eisenoxydul. Durch die gelbe Farbe des erstern wird die bläulichere des letztern in ein reineres Grün nuancirt. Ich habe Ursache, dieses Salz für dasjenige anzusehen, welches *Thenard* als ein völlig neutrales Oxydulsalz betrachtete. Wenn man die am meisten regelmässigen Krystalle desselben in Wasser auflöst, so erhält man eine nur wenig grünliche Auflösung, aus welcher ein geringer Zusatz von Ammoniak basisches schwefelsaures Eisenoxyd niederschlägt. Diese ist beim Niederfallen zuerst weiss oder grün, indem sich Oxyd und Oxydul gemeinschaftlich aussondern; nach einigen Minuten aber scheidet letzteres **[311]** das erstere ab, und das Präcipitat ist auch in verschlossenem Gefässe das gelbe basische Oxydsalz. An der Luft oxydirt sich die Auflösung des Eisenoxydulsalzes sehr geschwind, bis das dreifache Salz gebildet ist; wenn man es dann mehrere Tage lang wechselweise kochen und sich wieder abkühlen lässt, so erhält man ein rothes, syrupähnliches Salz, welches durch kaustisches Ammoniak, das man in grosser Menge hinzusetzt, grün niedergeschlagen wird. Dieses Salz ist *Thenard*'s *saures Salz* aus Schwefelsäure und schwarzem Eisenoxydul. Setzt man da-

gegen nur wenig Ammoniak auf einmal, aber öfters, hinzu, so schlägt sich das Salz anfangs nur gelb zu Boden; und zuletzt stellt sich dann auch der grüne Niederschlag ein. Dieses nicht krystallisirbare Salz ist also wiederum eine dreifache Verbindung der beiden Eisensalze, und es ist zu vermuthen, dass es das eine derselben in doppelter oder vierfacher Menge enthält, als dieses in dem smaragdgrünen Salze enthalten ist. Kocht man dieses Salz mit Salpetersäure, so geht es in ein Eisenoxydsalz über, welches nach Vertreibung der Salpetersäure eine Portion basisches Salz unaufgelöst zurücklässt. Die Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyduls ist rothgelb, wird aber hellgelb, wenn man sie mit Wasser verdünnt und mit Säure versetzt; so wie alle gelben Eisensalze ihre Farbe durch überschüssige Säure grösstentheils einbüssen, — ohne [312] dass es mir darum einleuchtet, dass wirklich ein saures farbenloses schwefelsaures Eisenoxydsalz existire, wie *Thenard* behauptet*.

Da ich bisher kein *saures* Salz aus Eisenoxydul und Schwefelsäure habe entdecken können, so viel Wahrscheinlichkeit die Existenz eines solchen Salzes auch hat, so entspricht bis jetzt dem natürlichen Schwefelkiese kein uns bekanntes Salz aus Eisen und Schwefelsäure. Sollte vielleicht darin, dass es ein solches Salz gar nicht giebt, die Ursache liegen, warum sich jene Schwefelverbindung so unverändert erhält, ob sie gleich in unsern Bergen der Feuchtigkeit so sehr blosgestellt ist? Gerade so rührt die Unauflöslichkeit derselben in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure davon her, dass sich der Wasserstoff aus dem Wasser nicht mit dem Schwefel in mehr als einem Verhältnisse verbinden lässt; der Schwefelkies enthält aber gerade die doppelte Menge Schwefel, wie wir fernerhin sehen werden.

[313] XII. Eisen und Sauerstoff.

Die Untersuchung der Oxydationsgrade des Eisens ist in mehr als einer Hinsicht von grossem Interesse; besonders hat

* *Thenard* nimmt unter den Chemikern unserer Zeit eine ausgezeichnete Stelle ein, und seine Angaben können allerdings auf Autorität Anspruch machen. Um so schädlicher ist es für die Wissenschaft, wenn gerade Männer dieser Art es unternehmen, auf eine einzige Erfahrung, die gewiss alle Chemiker gemacht, aber für bestimmte Folgerungen unzureichend gefunden haben, ohne fernere Untersuchung eine systematische Abhandlung zu gründen, welche bei andern die genauere Untersuchung des Abgehandelten verhindert, indem man die Richtigkeit der Angabe gar nicht in Zweifel zieht.

die Bestimmung derselben auf die Analyse beinahe eines jeden Minerals Einfluss. *Bucholz* hat durch eine Reihe sehr interessanter Versuche*) gezeigt, dass unsere Kenntniss derselben mangelhaft ist, und hat diesem Mangel abzuhelfen gesucht. Zu seinen Versuchen nahm er aber gewöhnliches Stangeneisen; dieses enthält einen bedeutenden Antheil Kohlenstoff, den er nicht in Rechnung gebracht hat, und dadurch sind seine Resultate fehlerhaft geworden.

A. Eisenoxyd.

1) Ich löste 4 g Klaviersaiten, Nr. 6, in Salzsäure bei gelinder Hitze auf, und sammelte das Gas über Regenwasser. Es betrug, nebst der atmosphärischen Luft des Gefässes 66 ccm. Das Gas wurde in einem ausdrücklich dazu eingerichteten Apparate in Sauerstoffgas verbrannt, welches vorher mehrere Tage lang über Kalkwasser gestanden hatte, und daher von Kohlensäure ganz frei war. Bei diesem Verbrennen des Wasserstoffgases bildete sich kohlensaures Gas, das, in Kalkwasser aufgefangen, einen Niederschlag kohlensaurer Kalkerde bildete, welcher auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und in einer Hitze, die etwas über den [314] Siedepunkt hinausging, getrocknet, 0,165 g wog. Nun enthält, nach meiner Analyse, der kohlensaure Kalk in 100 Th. 43,6 Th. Kohlensäure; die erhaltene Menge kohlensaurer Kalk zeigt also 0,07195 g Kohlensäure an, worin der Kohlenstoffgehalt 0,02 g oder $\frac{1}{2}$ Procent vom Gewichte des Eisens ausmacht. — Die Auflösung in der Salzsäure war grünlich und nicht völlig klar, setzte aber doch nach ein paar Stunden Ruhe keinen Bodensatz ab. Sie wurde mit Salpetersäure versetzt und gekocht, um das Eisenoxydul vollkommen zu oxydiren, und dann mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wog nach dem Waschen, Trocknen und Glühen 5,74 g. Es hatten also 4 g dieses Eisens 1,74 g an Gewicht gewonnen, oder 100 Th. Eisen hatten 43,5 Th. Sauerstoff aufgenommen. Dass zu dieser Vermehrung des Gewichts das Auflösungs- oder Fällungsmittel etwas beigetragen habe, war hier nicht zu befürchten, da beide flüchtig sind, und gesetzt, sie wären nicht völlig ausgelaugt gewesen, auch einen Theil des Eisenoxyds hätten verflüchtigen müssen. *Bucholz* hat aus 100 Th. Eisen nur 142 Th. rothes Oxyd erhalten; es muss daher entweder ir-

*) Journal der Chem. u. Phys. B. 3. H. 3. S. 700 f.

gend ein Umstand bei seiner Art, zu verfahren, einen Verlust verursacht oder sein Eisen bei weitem mehr Kohlenstoff als das meinige enthalten haben.

Wird nun bei diesem Versuche der Kohlenstoffgehalt des Eisens abgezogen, so bleiben 3,98 g [315] reines Eisen. Diese haben uns 5,74 g rothes Eisenoxyd gegeben; und da 5,74 : 3,98 = 100 : 69,34, so besteht hiernach das Eisenoxyd aus

Eisen	69,34	100,00
Sauerstoff	30,66	44,25
	100,00	144,25

Bei diesem wichtigen Gegenstande waren Wiederholungen der Versuche nothwendig. Um sie mit einerlei Eisen anzustellen, liess ich einen grossen reingefeilten Nagel in mehrere Stücke zertheilen.

2) Ein Stück dieses Nagels, welches 7,1 g wog, wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und gab 117 Cubikzoll Gas, welches, in Sauerstoffgas verbrannt, 0,285 g kohlensaure Kalkerde lieferte, denen 0,0344 g Kohlenstoff entsprechen, welches nicht völlig $\frac{1}{2}$ Procent des Eisens ist. In der Auflösung hatte sich ein schwarzes Pulver abgesetzt, welches nach der Trocknung 0,006 g wog, und sich als Kieselerde zu erkennen gab, die durch ein wenig Kohle geschwärzt war.

3) Von demselben Nagel wurden 5 g in reiner Salpetersäure in einem gewogenen gläsernen Kolben aufgelöst, zur Trockenheit abgedunstet und im Kolben geglüht. Das gewonnene Oxyd wog 8,0025 g. Also hatten 100 Th. des Eisens 43,25 Th. Sauerstoff aufgenommen.

4) Es wurden 3,5 g von dem Eisen des Nagels in Königswasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der geglühte Niederschlag [316] wog 5,03 g. Also hatten 100 Th. Eisen 43,75 Th. Sauerstoff aufgenommen.

5) Ich löste 5,6 g eines dicken reinpolirten Eisendrahts in Salzsäure auf. Das aufgefangene Gas betrug 93 C.Z., und gab, nachdem es in Sauerstoffgas verbrannt worden war, mit Kalkwasser 0,225 g kohlensaure Kalkerde, welchen ein Gehalt von 0,0279 g oder $\frac{1}{2}$ Procent (genau 0,497 Procent) Kohlenstoff entsprechen. Die Auflösung gab nach dem Durchseihen 0,005 g hellgraue Kieselerde. Fünf Gramm des nämlichen Eisendrahts in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salpetersäure aufgelöst, zum Trocknen abgedunstet und geglüht, lieferten 7,19 g rothes Eisenoxyd, oder 43,8 Sauerstoff auf 100 Th. Eisen.

6) Drei Gramm desselben Eisendrahts wurden in Salpetersäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der geglühte Niederschlag wog 4,305 g, enthielt also 43,5 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Eisen.

Das grösste von diesen Resultaten ist das unter 5) erhaltene, welches 44,5 Th. Sauerstoff auf 100 Th. reines kohlenstofffreies Eisen giebt. Alle übrigen variiren ganz unbedeutend über 44,25, so dass der ganze Unterschied sich von $44\frac{1}{4}$ bis auf $44\frac{1}{2}$ erstreckt. Ich habe den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds in dieser Abhandlung überall zu $44\frac{1}{4}$ angenommen.

[**317**] Ein bemerkenswerthes Resultat dieser Versuche ist, dass unser gewöhnliches, am meisten dehnbares Eisen immer noch Kohlenstoff enthält, welcher jedoch nicht mehr als ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent beträgt. In schlecht bereitetem Stabeisen ist die Menge desselben gewiss viel grösser, und dadurch können Unarten in einem Eisen verursacht werden, in welchem man bei der Analyse sonst keine fremden Bestandtheile hat entdecken können. Der Gehalt an Kieselerde, oder vielmehr an deren Basis im dehnbaren Eisen kann uns zugleich als ein Beweis dienen, dass, wenn ein Eisenerz Oxyde irgend eines andern Metalls enthält, dieses Metall, da alle weniger verbrennlich als die Kieselbasis sind, ebenfalls in das Roheisen mit eingehen muss, und bei der Bereitung des Stangeneisens sich nicht völlig absondern lässt, sondern immer in geringer Menge bei dem Eisen zurückbleibt. Auch mit dem Schwefel und dem Phosphor muss es die nämliche Bewandtniss haben*).

B. Eisenoxydul.

Man glaubt allgemein, das Eisen habe nur zwei Oxydationsgrade, den des schwarzen und den des rothen Oxyds, und das schwarze (*Aethiops*, [**318**] Hammerschlag) sei dasjenige, in welches das Eisen während seiner Auflösung in Säuren verwandelt wird. Verschiedene Umstände aber scheinen dem zu widersprechen.

Man setze z. B. zu einer frisch bereiteten Auflösung von Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure kaustisches Ammoniak,

*) Man sieht hieraus, wie nöthig es ist, bei Untersuchung der Unarten des Eisens die bei der Bereitung desselben gebrauchten Erze und Flüsse zur Hand zu haben, indem die so geringen Quantitäten fremder Stoffe sich unmöglich entdecken lassen, wenn man durch nichts sie besonders zu suchen veranlasst wird.

verhindere aber, dass sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme; selbst ein bedeutender Ueberschuss an Ammoniak wird in diesem Falle den gänzlichen Eisengehalt daraus nicht zu fällen vermögen; der Niederschlag ist weiss, und die darüber stehende Flüssigkeit behält ihre vorige Farbe. Lässt man der Luft den Zutritt, so überzieht sich diese Flüssigkeit sogleich mit einem blauen Häutchen, das jeden Augenblick an Dicke zunimmt, erst grün und zuletzt gelb wird; dieselbe Farbenveränderung findet auch bei dem schon niedergeschlagenen weissen Oxydul statt. — Die leichteste Art, wie diese Erscheinungen sich erklären liessen, würde sein, anzunehmen, das Eisen habe 3 Oxydationsgrade; das weisse Oxyd stehe auf der niedrigsten Stufe der Oxydirung, es finde sich in diesen Auflösungen und es habe zum Theil gegen die Säure eine grössere Verwandtschaft als das Ammoniak; bei dem Zutritte der Luft aber oxydire es sich, gehe sogleich in ein schwarzes oder blaues Oxyd über und werde niedergeschlagen. Diese Erklärungsweise hat mir lange Zeit genügend geschienen.

[319] Lässt man eine gesättigte, frisch bereitete Auflösung von Eisen in Salzsäure in einem hohen cylindrischen Glase einige Zeit lang ruhig an der offenen Luft stehen, und bringt dann durch eine gläserne Röhre einige Tropfen kaustisches Ammoniak in verschiedener Höhe des Glases hinein, so wird man den Niederschlag an der obersten Stelle grün, weiter unten blau, noch tiefer graublau, schmutzig weiss, zu unterst ganz weiss finden, je nachdem der Sauerstoff der Luft tiefer hat hineindringen können. — Digerirt man Eisenfeile mit einer Auflösung von Salmiak in einem beinahe angefüllten und zugepfropften Glase, so wird ein Theil des Eisens im Salmiak aufgelöst, die Flüssigkeit wird alkalisch, und lässt an der Luft blaues, grünes und gelbes Oxyd fallen. Mit Hammerschlag hingegen zeigt die Salmiaklösung durchaus keine Veränderung.

Wahrscheinlich auf diese Gründe gestützt, erklärte *Thenard* den bei diesen Versuchen hervorgebrachten weissen Niederschlag für das niedrigste Oxydul des Eisens, und da er für jedes Oxyd Salze zu finden glaubte von mehrfachen Sättigungsgraden, so kam er zu der erstaunlichen Menge schwefelsaurer und blausaurer Eisensalze, welche er an der oben angeführten Stelle S. 305 beschrieben hat.

Bucholz hat, durch eine Reihe mühsamer und scharfsinniger Versuche, den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyduls zu 23 auf 100 festgesetzt, oder 100 Th. Eisen sollen nach ihm 29,88 Th.

Sauerstoff [320] aufnehmen. Berechnen wir den Sauerstoffgehalt im Eisenoxydul nach dem Schwefelgehalt des Schwefeleisens im Minimum, so müssen 100 Th. Eisen durch 29,4 bis 29,5 Th. Sauerstoff zum Oxydul werden. Wir haben ferner gesehen, dass im schwefelsauren Eisenoxydul 100 Th. Schwefelsäure mit so vielem Oxydul vereinigt sind, als woraus 99,22 Th. rothes Oxyd entstehen, in denen 68,78 Th. metallisches Eisen vorhanden sind. Nun aber setzen 100 Th. Schwefelsäure in der sie sättigenden Basis, 20,29 Th. Sauerstoff voraus; und es verhält sich 68,78 : 20,29 = 100 : 29,5. Dieses Resultat der Berechnung stimmt mit *Bucholz*'s Versuche sehr nahe überein.

Ich setzte 10 g krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, um das Krystallisationswasser zu vertreiben, in einer Retorte einer Hitze aus, die nicht bis zum Glühen stieg; sie verloren dabei 4,63 g. Darauf wurden sie geglüht, bis die Schwefelsäure gänzlich vertrieben war, und nun hinterliessen sie 2,82 g rothes Oxyd. Diese waren also mit 2,842 g Schwefelsäure verbunden gewesen, und sie enthalten 1,95 g Eisen. Die Säure, das Eisen und das Wasser betragen zusammen 9,422 g. Die übrigen 0,578 müssen dem Sauerstoffe im Eisenoxydul angehört haben; es ist aber 195 : 57,8 = 100 : 29,6; oder 100 Th. Eisen waren mit 29,6 Th. Sauerstoff vereinigt gewesen.

[321] Wenn in dem trocknen schwefelsauren Eisenoxydul 100 Th. Schwefelsäure mit 68,78 Th. metallischem Eisen und dem zur Oxydulirung derselben erforderlichen Sauerstoffe verbunden sind, so muss dieser Sauerstoff entweder 29,5 der vorigen Berechnung zufolge, oder 22,125 Th. (die Hälfte des im rothen Oxyde befindlichen) gegen 100 Th. Eisen betragen. Es ist nicht schwer, zu zeigen, dass die letztere Annahme auf Folgerungen führt, welchen die Versuche nicht entsprechen*), [322]

---

*) Wenn man das schwefelsaure Eisenoxydu lin gehörig abgemessener Hitze brennt, so oxydirt sich das Oxydul zum Oxyde auf Kosten der Säure, ein Theil der Schwefelsäure wird zerstört, und ein anderer Theil derselben geht unzerstört über, oder bleibt bei dem Oxyde zurück, je nachdem bei der Operation die Hitze mit Behutsamkeit vermehrt und unterhalten wird. Je nachdem nun das letztere oder das erstere der beiden angenommenen Verhältnisse stattfindet, wird das Salz gegen 100 Th. Schwefelsäure 84 Th. oder 89,07 Th. Eisenoxydul enthalten, und um zu dem Oxyde zu werden, im ersten Falle noch 15,22 Th., im zweiten 10,15 Th. Sauerstoff aufnehmen müssen. Da hierbei die Schwefelsäure nur zur schwefligen Säure reducirt wird, so würden 15,22 Th. Sauerstoff voraussetzen, dass von der Säure $\frac{3}{4}$, oder 76$\frac{1}{2}$ Th., hingegen 10,15 Th. nur, dass von der

und dass das Eisenoxydul mehr Sauerstoff als nach dieser Annahme, also nothwendig diejenige Menge enthalten muss, welche sich aus zwei verschiedenen Rechnungen als einstimmiges Resultat ergeben hat, nämlich 29,5. Das *Eisenoxydul* besteht folglich aus

Eisen	77,22	100
Sauerstoff	22,78	29,5
	100,00	129,5

Wir treffen also beim Eisen ein gleiches Verhalten wie bei

Schwefelsäure die Hälfte zerlegt würde; und in diesem letztern Falle würde man aus dem durch das Glühen oxydirten Salze mehr als $\frac{1}{4}$ von der Schwefelsäure unzerstört wieder bekommen können. Um zu prüfen, welche dieser beiden Folgerungen der Erfahrung gemäss sei, nahm ich eine Portion feinkörnig krystallisirtes, durch Auflösung von Eisenfeile frisch bereitetes, und von aller Mutterlauge durch Auswaschen wohl gereinigtes schwefelsaures Eisenoxydul, füllte damit eine kleine gläserne Retorte von $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser an, und setzte sie in der Sandkapelle einer allmählich bis zum Glühen vermehrten Hitze aus. Das Krystallisationswasser wurde in eine vorgekittete Vorlage aufgefangen, und das Gas durch eine lange gläserne Röhre, die sich unter Wasser öffnete, abgeleitet. Nachdem die Masse ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunde schwach geglüht hatte, hörte die Entwickelung der schwefligen Säure beinahe gänzlich auf, und Tropfen von Schwefelsäure erschienen im Retortenhalse. Ich brach nun die Operation ab und liess den Apparat erkalten. Der Rückstand in der Retorte wurde in Wasser aufgelöst, und gab eine gelbe etwas ins Rothe fallende Auflösung, welche kaustisches Ammoniak mit rother Farbe niederschlug, ohne Spur von Einmischung eines blauen oder grünen Oxyds. Derjenige Theil des geglühten Salzes, der sich im Wasser nicht auflösen wollte, wurde durch Kochen in reiner Salzsäure aufgelöst, und beide Auflösungen wurden mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Das geglühte rothe Oxyd wog 2,4 g, und war nicht im geringsten magnetisch, selbst nicht, als es zum feinen Pulver gerieben war; ein Beweis, dass es kein Oxydul enthielt. Dieses Oxyd setzt in dem schwefelsauren Salze 2,415 g Schwefelsäure voraus. Die mit dem Ammoniak vermischten Auflösungen in Wasser und in Salzsäure wurden mit Salzsäure neutralisirt und mit Barytsalz niedergeschlagen; dadurch entstanden 2,92 g geglühter schwefelsaurer Baryt, welcher 1 g Schwefelsäure enthält. Dieses ist etwas mehr als $\frac{1}{3}$, aber nicht ganz $\frac{1}{2}$ der Schwefelsäure, indem die überdestillirte, sowie die in Sauerstoffgas und schwefligsaures Gas zerlegte Säure in diese Berechnung nicht mit aufgenommen ist. Da nun, um das Eisenoxydul auf Kosten der dasselbe neutralisirenden Schwefelsäure in Oxyd zu verwandeln, nicht $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge der Schwefelsäure erfordert wird, so muss das Oxydul mehr Sauerstoff als 22,125 Th. gegen 100 Th. Eisen enthalten, und das erste, nicht das zweite der oben angenommenen Mischungsverhältnisse ist das wahre.

dem Schwefel an; auch hier ist in dem höchsten Oxydationsgrade nur $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff als in dem niedrigern auf eine gleiche Menge Eisen vorhanden, und aus den Versuchen wie aus der Berechnung ergiebt sich, dass das Eisen keinen noch niedrigern Oxydationsgrad [323] hat, wenn nicht etwa ein solcher künftig in Verbindungen entdeckt werden wird, deren innere Natur sich jetzt nicht einmal errathen lässt, z. B. in dem Eisen, welches den färbenden Stoff des Blutes ausmacht, u. s. f. Dieser Umstand erklärt auch, warum unter den Eisenoxydsalzen sich keine Zusammensetzung finden lässt, die irgend einer der bekannten Verbindungen des metallischen Eisens mit Schwefel entspricht.

Worin liegt aber der Unterschied zwischen den weissen, den schwarzen, den dunkelblauen und den grünen Niederschlägen aus Eisenoxydulsalzen? Ich gestehe es, dass ich ihn nicht zu erklären weiss. Sind diese Niederschläge vielleicht basische Salze, der weisse aus Eisenoxydul allein, der dunkelblaue und der grüne dagegen dreifache, [324] dem neutralen dreifachen analog, aus Oxyd und Oxydul in verschiedenen Verhältnissen bestehend? Dieses ist mir jetzt am wahrscheinlichsten.

* * *

Aus den Versuchen, welche ich hier umständlich dargelegt habe, geht, wie man sieht, das im Anfange dieser Abhandlung von mir aufgestellte einfache Gesetz der chemischen Verwandtschaft als Resultat auf eine ziemlich genügende Art hervor. Zugleich zeigen sie die Richtigkeit des aus diesem Gesetze fliessenden Verhaltens, dass jede Säure in allen Basen, mit denen sie ein neutrales Salz bildet, einerlei Menge Sauerstoff voraussetzt, so dass die Menge der Basis, wodurch eine Säure neutralisirt wird, immer durch die Capacität ihres brennbaren Radikals für Sauerstoff bestimmt wird. Ich glaube daher jetzt befugt zu sein, diese Gesetze auf die Analyse der Alkalien anzuwenden.

XIII. Neue Untersuchungen über das Schwefelblei, die Bleioxyde und die Schwefelsäure.

Um ein völlig reines Blei zu erhalten, liess ich salpetersaures Bleioxydul so oft auflösen und [325] krystallisiren, bis die nach dem letzten Anschiessen rückständige Mutterlauge, langsam ein-

getrocknet, völlig weiss blieb, und mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, beim Durchtreiben von Schwefel-Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit, kein Kupfer zeigte. Sehr oft hielt dreimal umkrystallisirtes salpetersaures Bleioxydul noch eine unzweideutige Spur von Kupfer zurück. Das reine Bleisalz wurde, mit Kohlenstaub vermischt, in einem Hessischen Tiegel verbrannt, und das erhaltene Blei, um es ganz von anhängender Kohle zu befreien, in einem reinen Tiegel einige Zeit in glühendem Flusse gehalten. Das so gewonnene Blei gab nach Auflösung in Salpetersäure kein Zeichen von Gegenwart irgend eines fremden Metalls.

A. Schwefelblei.

Es wurden 25 g von diesem zerkleinerten Blei in einem gewogenen gläsernen Kolben, dessen Oeffnung sehr eng war, mit 10 g Schwefel, den ich zuvor über einer Weingeistlampe $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Flusse gehalten hatte, und noch flüssig in den Kolben eintrug, langsam bis zur anfangenden [**326**] Schmelzung des Glases erhitzt. Die Oeffnung des Kolbens wurde, nachdem keine Schwefeldämpfe mehr erschienen, mit einem Kohlenstöpsel verschlossen. Das erhaltene krystallinische, metallisch-glänzende Schwefelblei wog 28,855 g. Es hatten also in diesem Versuche 100 Th. Blei nur 15,42 Th. Schwefel aufgenommen. Ich glaubte daher, es habe sich nicht alles Blei mit Schwefel verbunden, und nahm 10 g davon, mischte sie sehr genau mit reinem wasserfreiem Schwefel, und erhitzte sie damit in einem kleineren gewogenen Kolben bis zum Weichwerden des Glases; das Schwefelblei nahm aber dadurch weder an Gewicht zu noch ab.

2) Der nämliche Versuch wurde mit 15 g Blei wiederholt. Ich erhielt 17,3125 g Schwefelblei. Noch einmal wiederholt gab er 17,31 g Schwefelblei.

Das Schwefelblei besteht also nach diesen völlig übereinstimmenden Versuchen aus

Schwefel	13,36	15,42	100,0
Blei	86,64	100,00	648,5
	100	115,42	748,5

Dieser Uebereinstimmung ungeachtet, ist es doch wohl möglich, dass der Schwefelgehalt etwas zu klein ausgefallen ist, da in der strengen Hitze die Gefässe nicht vollkommen luftdicht verschlossen sein konnten. In meinen frühern Versuchen fand ich, dass 100 Th. Blei 15,55 bis 15,56 Th. Schwefel aufnahmen.

[327] Das Schwefelblei war pulverig und schwärzlichgrau, ohne Metallglanz. Ich schrieb dieses anfangs Unreinlichkeiten in dem Blei zu, das ich damals brauchte, fand aber dann, dass dieses von einem Gehalte an Wasserstoff herrührte. Ich hatte 10 g frisch bereitetes Schwefelblei mit 40 g geglühtem Zinnoxyde gemischt, und erhitzte die Mischung in einer kleinen gläsernen Retorte, wobei ich, nebst etwas schwefligsaurem Gas, einige Wassertröpfchen erhielt. Bei einer Wiederholung des Versuchs war der Erfolg derselbe. Da ich sowohl das Schwefelblei als das Zinnoxyd den Augenblick zuvor ausgeglüht und sie noch heiss gemischt hatte, konnte dieses Wasser keinen andern Ursprung als vom Wasserstoffe haben, der sich in dem Schwefelblei befand. Glühte ich ein metallisch-glänzendes, in Weissglühhitze bereitetes Schwefelblei mit Zinnoxyd, so erhielt ich in der That nur eine äusserst geringe Spur von Wasser, das in dem Retortenhalse sich wie hingehaucht zeigte.

Dieses führte mich zu folgenden Versuchen über den *Wasserstoffgehalt des Schwefels* *). Es [328] wurden 5 g Schwefel, welcher zuvor, um ganz getrocknet zu werden, über einer Weingeistlampe geschmolzen worden war, mit 50 g geglühtem Bleioxydul gemischt und in einer kleinen gewogenen Glasretorte einer steigenden Erhitzung ausgesetzt. Die Retorte hatte eine kleine gewogene Vorlage, aus welcher das schwefligsaure Gas in eine mit salzsaurer Kalkerde gefüllte Glasröhre trat. Nachdem die Retorte eine halbe Stunde geglüht hatte, nahm ich sie aus dem Feuer. Sie hatte 0,9 g an Gewicht verloren; die Vorlage und die Röhre dagegen hatten 0,157 g an Gewicht zugenommen. Das Wasser in der Vorlage war geschmacklos und von einem schwachen schwefligen Geruche. Der Schwefel hatte also in diesem Versuche 3,15 Procent Wasser gegeben. Er konnte diese ganze Menge unmöglich als anklebende Feuchtigkeit enthalten, da er zuvor geschmolzen worden war: sie musste also von dem im Schwefel befindlichen Wasserstoffe und vom

*) Bei diesen Versuchen fand sich, dass die meisten pulverförmigen Körper, welche ich durch Glühen von Feuchtigkeit befreit hatte, wenn ich sie wieder der offenen Luft aussetzte, und sie dann, ohne dass sich der Hygrometerstand oder die Temperatur verändert hatten, nach einigen Stunden in einer kleinen Glasretorte wiederum glühte, Wasser in dem Retortenhalse gaben, welches sich erst, nachdem die Retorte sehr hoch über den Siedepunkt erhitzt war, entband. Es hat also in diesen Versuchen eine sehr grosse Schwierigkeit, die nur mechanisch anklebende Feuchtigkeit, wodurch das Resultat immer in etwas vergrössert wird, zu vermeiden.

Sauerstoffe des Bleioxyduls gebildet worden sein. In der Retorte blieb eine Mischung von schwefelsaurem Bleioxydul und Schwefelblei zurück. Dem erhaltenen Wasser entspricht nicht völlig $\frac{4}{10}$ Procent Wasserstoff in dem Schwefel. Da diese Wasserstoffmenge in gar keinem Verhältnisse zu der [329] steht, welche im Schwefelwasserstoffgas enthalten ist, so kann sie nur als eine zufällige, dem Schwefel durch die Bereitung anklebende Verunreinigung gelten, welche sich weder durch Schmelzen, noch durch Sublimiren wegschaffen lässt. Es scheint also nicht nöthig zu sein, den Schwefel, nach der sinnreichen Hypothese des Hrn. *Davy*, als eine dreifache Zusammensetzung von Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten; denn sollte diese Idee wahr sein, so müsste die im Schwefel befindliche Menge von Wasserstoff durch eine Zahl ausgedrückt sein, die durch Division mit 2, 4 oder höchstens 8 des Wasserstoffgehalts des Schwefelwasserstoffs entstünde; welches aber nicht der Fall ist.

B. Bleioxydul.

Da das Mischungsverhältniss des Bleioxyduls bei den meisten meiner Berechnungen zur Grundlage gedient hat, so habe ich diesen Körper bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen möglichst genau kennen zu lernen gesucht: doch bin ich auch nach den hier zu beschreibenden Wiederholungen meiner ersten Versuche noch nicht ganz damit im Reinen.

Ich löste 25 g von dem nämlichen gereinigten Blei, das mir zu den oben beschriebenen Versuchen gedient hat, in einem gewogenen gläsernen Kolben in reiner Salpetersäure auf, trocknete die Auflösung im Kolben ein und glühte das [330] Salz vorsichtig, bis die Luft, welche ich durch ein langes Glasrohr aus dem glühenden Kolben mit dem Munde sog, keinen salpetersauren Dunst mehr zu erkennen gab. Der Kolben hatte nun 26,925 g an Gewicht zugenommen. Dieser Versuch bestätigt also den ersten meiner vorigen Versuche über die Zusammensetzung des *Bleioxyduls* (Seite 254, 1.), und zeigt, dass dieses Oxydul besteht aus

Blei	92,85	100,0	1298,7
Sauerstoff	7,15	7,7	100,0
	100,00	107,7	1398,7 *).

*) Durch Berechnung glaube ich zu finden, dass, wenn diese Zahlen den Sauerstoff vielleicht zu hoch angeben, er doch nicht ge-

Es war also vielleicht ein Fehler, dass ich den Sauerstoff im Bleioxydul der Hälfte des Schwefels, welche die nämliche Menge Blei sättigt, ganz genau gleich gesetzt habe.

C) Schwefelsaures Bleioxydul.

1) Ich löste 30 g reines Blei in Salpetersäure auf, versetzte die Auflösung in einem gewogenen Platintiegel mit Schwefelsäure in Ueberschuss, trocknete sie behutsam und glühte sie. Das schwefelsaure Blei wog 43,9 g. Es wurden also, genau so wie in meinen früheren Versuchen, 100 Th. Schwefelsäure von 278,77 Th. Bleioxyd gesättigt.

[331] 2) 30 g reines Bleioxydul wurden in Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure überschüssig versetzt, in dem Platintiegel eingetrocknet und geglüht. Das eingetrocknete Bleioxydul wog 40,77 g; also hatten sich 100 Th. Schwefelsäure mit 278,55 Th. Bleioxydul vereinigt*).

3) Ich löste 15 g Bleioxydul in Salpetersäure auf, dunstete die Auflösung zur Trockniss ab, löste das Salz in Wasser auf und schlug das Bleioxydul durch zugesetztes schwefelsaures Ammoniak nieder. Aus der aufgehellten Flüssigkeit setzte sich durch Zusatz von etwas kaustischem Ammoniak noch etwas schwefelsaures Blei ab. Der gesammelte Niederschlag wog geglüht 20,36 g.

4) Es gaben 15 g des nämlichen Bleioxyduls im Platintiegel, mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, 20,365 g schwefelsaures Blei.

Nach diesen letztern Versuchen würden 100 Th. Schwefelsäure 279,59 Th. Bleioxydul sättigen. In meinen künftigen Berechnungen werde ich das schwefelsaure Bleioxydul zusammengesetzt annehmen aus

Schwefelsäure	26,385	100	35,8
Bleioxydul	73,615	279	100,0
	100,00	379	135,8

ringer als 7,633 Th. gegen 100 Th. Blei sein kann. Es ist ein Uebel, dass die Körper, welche sich am meisten zu Grunddata für die Berechnungen schicken, gerade die geringste Menge Sauerstoff in sich aufnehmen, wodurch bei ihnen ein nicht zu vermeidender Irrthum verhältnissmässig bedeutender werden muss.

*) Wenn ich in diesen Versuchen die Schwefelsäure nicht in Ueberschuss zusetzte, wurde ein Theil derselben in der Hitze von der Salpetersäure verjagt, und ich erhielt eine Mischung von schwefelsaurem und von reinem Bleioxydul.

[332] Man sieht aus diesem allen, wie schwer es ist, eine völlige Uebereinstimmung der Resultate zerlegender Versuche zu erhalten; ein Gewichtstheil, der auf einer stark belasteten Waage wenig oder nichts bedeutet, hat oft einen bedeutenden Einfluss auf das Resultat der Berechnungen, bei denen der Fehler nicht selten multiplicirt wird.

D) Schwefelsäure.

Ich habe bei meinen frühern Versuchen (oben S. 264) gezeigt, dass das Schwefelblei den Schwefel und das Blei in dem nämlichen Verhältnisse, als im schwefelsauren Bleioxydul, enthält. Wenn nun also, Versuch 1. C) und meinen frühern Versuchen zu Folge, 100 Th. Blei 14,633 Th. schwefelsaures Bleioxydul geben, in diesem Salze aber, nach B), 0,77 Th. Sauerstoff dem Bleioxydul angehören müssen, so bleiben für die Schwefelsäure 3,863 Th. übrig, und in diesen müssen sich 1,542 Th. Schwefel befinden, das heisst, so viel, als sich nach A) mit 10 Th. Blei verbinden. Wenn aber, diesem gemäss, 38,63 Th. Schwefelsäure 15,42 Th. Schwefel enthalten, so besteht die Schwefelsäure in 100 Th. aus 39,92 Th. Schwefel und 60,08 Th. Sauerstoff. Da nun in meinen Versuchen der Schwefelgehalt des Schwefelbleies aller Wahrscheinlichkeit nach etwas zu gering ausgefallen ist, so enthält die Schwefelsäure vielleicht des Schwefels ein klein wenig mehr.

Ich werde in der zweiten Hälfte der gegenwärtigen Abhandlung (XXI.) darthun, dass für [333] den Schwefel (nach den Berechnungen des oxygenirten Kohlenwasserstoffgas, des gasförmigen Kohlenstoffoxyds und des Schwefelwasserstoffs zu urtheilen) eine dem Kohlenstoffoxyde entsprechende Oxydationsstufe stattfinden muss, auf welcher der Schwefel zum Sauerstoffe sehr nahe in dem Verhältnisse von 2 : 1 steht, — und ich hoffe, daselbst wahrscheinlich zu machen, dass diese Oxydationsstufe des Schwefels in der schwefelhaltigen Salzsäure zu finden ist. In ihr würden also 15,42 Th. Schwefel mit 7,7 Th. Sauerstoff verbunden sein. Dieselbe Menge Schwefel mit 2 × 7,7, das ist, mit 15,4 Th. Sauerstoff vereinigt, wird folglich die schweflige Säure, und mit 3 × 7,7, das ist, mit 23,1 Th. Sauerstoff verbunden, die Schwefelsäure ausmachen. Dieser Ansicht zu Folge müsste die *Schwefelsäure* in 100 Th. 40,03 Schwefel und 59,97 Th. Sauerstoff enthalten, die *schweflige Säure* dagegen in 100 Th. aus 49,968 Th. Schwefel und 50,032 Th. Sauerstoff bestehen. Berechnet man nach diesen Verhältnissen das schwefelsaure Bleioxydul, so kom-

men auf 10 Th. Blei 14,62 Th. schwefelsaures Bleioxydul, und dieses ist genau das Resultat des ersten meiner ältern Versuche über diesen Körper.

Aus dieser Ansicht fliesst noch eine andere Methode, die Zusammensetzung der Schwefelsäure zu berechnen. Wir sehen, dass das Bleioxydul, welches eine gegebene Menge von Schwefelsäure sättigt, genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die Säure [**334**] enthält, und es muss genau halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure, wovon es gesättigt wird, in sich schliessen, weil die schwefligsauren Salze, wenn sie Sauerstoff aufnehmen und in Schwefelsäure übergehen, den Neutralitätszustand nicht verändern. Da nun aber 279 Th. Bleioxydul 100 Th. Schwefelsäure sättigen, und diese 279 Th. Bleioxydul 19,95 Th. Sauerstoff in sich schliessen, so muss hiernach die Schwefelsäure in 100 Th. 59,85 Th. Sauerstoff enthalten; welches nur um 0,001 des Gewichts der Säure von der vorigen Bestimmung abweicht. Ist die Analyse des schwefelsauren Bleioxyduls nicht völlig scharf, und sättigten so z. B. 100 Th. Schwefelsäure 279,66 Th. Bleioxydul, so würden die Versuche mit den Berechnungen völlig übereinstimmen*).

Die völligste Genauigkeit in diesen Analysen wird sich vielleicht nur dann erst erreichen lassen, wenn wir durch eine äusserst genaue Wägung des Sauerstoffgas und des schwefligsauren Gas die relative Menge der Bestandtheile des letzteren, so wie beim kohlensauren Gas, werden bestimmen können. [12])

*) Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoffe in der Schwefelsäure weicht nach diesen Versuchen von dem Verhältnisse 40 : 60 um einen so äusserst geringen Bruch ab, dass wir dieses Verhältniss als das wahre annehmen können. Die Menge Schwefelsäure, welche eine gegebene Menge einer Basis sättigt, kann daher sehr nahe gefunden werden, wenn der Sauerstoff der Basis mit $3 \times \frac{5}{3}$, das ist, mit 5 multiplicirt wird. Multiplicirt man ihn mit 2×2, das ist, mit 4, so hat man die Menge der schwefligen Säure, welche die Basis sättigt.

Zweite Hälfte. (*Gilb.* Ann. *37.* 1811.)

[**415**] Ich bestimme diesen Theil meiner Abhandlung der *Analyse der Alkalien*, indem ich diese Analyse auf die neuen Gesetze der Verwandtschaft gründe, welche ich im Anfange dieses Aufsatzes aufgestellt und in der ersten Hälfte desselben durch viele Reihen von Versuchen dargethan habe. Ehe ich jedoch zu dieser Zerlegung, als dem eigentlichen Gegenstande der Untersuchung, komme, muss ich einiges über die Art sagen, wie ich die metallische Basis des Kali und des Natron dargestellt habe. Der Leser mag diese Abschweifungen für die *Fortsetzung* meiner elektrisch-chemischen Versuche über die Zerlegung der Erden und der Alkalien nehmen, welche ich in den *Ekonomiska Annaler*, Mai und Juni 1808 *) bekannt gemacht und dort [**416**] fortzusetzen versprochen habe. Der Zeit nach waren meine zerlegenden Versuche mit den Alkalien die ersten in der Reihe der hier mitgetheilten Analysen, und sie sind es eigentlich, welche mir nach und nach Veranlassung geworden sind, die in der ersten Hälfte des gegenwärtigen Aufsatzes beschriebenen Untersuchungen anzustellen. Ich wollte den Sauerstoffgehalt im Ammoniak nach jenen Gesetzen berechnen; in dieser Absicht untersuchte ich die Oxydationsgrade des Bleies, des Kupfers und des Eisens, und dabei gerieth ich auf die Bemerkung der Verdoppelungen in den Verhältnissen des Sauerstoffs. Dieses führte mich auf die Analyse der Schwefelmetalle, der Schwefelsäure und des schwefelsauren Baryts, womit dann die des salzsauren Silbers in Verbindung stand. Erst als die Untersuchung dieser letzten Salze beendigt war, sah ich eine genügende Bestätigung der Ideen, die ich eine Zeit lang bald zu verwerfen, bald durch andere Umstände wieder anzunehmen veranlasst worden war.

---

*) *Gilb.* Ann. 6, 247. 1810.

XIV. Kali.

A) Absonderung der Kalibasis [des Kaliums] mittelst der elektrischen Säule.

Ich habe mich bei diesen Versuchen derselben elektrischen Säule, als bei meinen schon beschriebenen* [417] bedient; sie besteht aus 26 Paaren zusammengelötheter Zink- und Kupferplatten, jede von 10 Zoll Seite, also von 100 Quadr. Zoll Oberfläche. Zwischen den Platten lagen Pappscheiben, die in eine gesättigte Auflösung von Kochsalz getaucht waren.

Als Zerlegungsgefäss hat mir geraume Zeit eine Glasröhre gedient, die an dem einen Ende um einen Platindraht, der etwas hineinreichte, zugeschmolzen war. Ich goss in sie Quecksilber, so dass es über diesem Draht stand, und darüber eine gesättigte Lauge von kaustischem Kali, in die noch einige Kalikrystalle gethan wurden, leitete dann den Platindraht vom +Pole der Säule in diese Kalilauge, und setzte den eingeschmelzten Platindraht mit dem —Pole der Säule in Verbindung. Während die Säule kräftig wirkte (gewöhnlich die beiden ersten Tage über), wurden Kali und Wasser zugleich zerlegt, als aber die Wirksamkeit abzunehmen anfing, nur das Kali allein. Da in diesem Apparate die Verwandtschaft der Kalibasis zum Sauerstoffe als die schwächere erschien, so liege es, glaubte ich, bloss an einer zu grossen Intensität der Entladung, dass überhaupt Wasser dabei zerlegt [418] worden sei, und die Ursache dieser Intensität suchte ich in der zu kleinen Grösse der entladenden Oberflächen, im Verhältnisse mit der Oberfläche der Säulenpaare und mit der Menge der vertheilten Elektricität. Eine Ausdehnung der Entladung über eine grössere Oberfläche werde daher, hoffte ich, die Intensität vermindern, dadurch der Zerlegung des Wassers und dem daraus entspringenden Verluste an Elektricität vorbauen, und die Basis des Kali reichlicher geben, da dann die ganze Summe von Elektricität auf letzteres allein einwirken werde. Diesen Ideen entsprechend veränderte ich den Apparat, goss Quecksilber etwa 1 Linie hoch in ein gläsernes Schälchen, das einen ebenen Boden und zwei Zoll im Durchmesser hatte, und darüber die Kaliauflösung, und führte einen Eisendraht vom —Pole der Säule in das Quecksilber, und einen spiralförmig gewundenen Platindraht, der mit dem +Pole der Säule in Ver-

---

*) *Gilb. Ann., N. F.* B. 6. S. 250.

bindung war, in die Kalilauge bis auf 1 Linie von der Quecksilberfläche. Die Windungen des Platindrahts befanden sich alle in einer Ebene und wurden mit der Oberfläche des Quecksilbers, so viel möglich, parallel gestellt. Eine Platinscheibe wäre minder zweckmässig gewesen, denn ihre untere Fläche bedeckt sich immerfort mit Bläschen Sauerstoffgas, die nicht entweichen. — In diesem Apparate ging die Zerlegung des Kali sehr schnell von statten, und in 24 Stunden wurde das Quecksilber, dessen Gewicht bis an 80 g betrug, mit Kalibasis so geschwängert, [419] dass es nicht mehr flüssig war. Dass man durch eine grössere Anzahl Plattenpaare die Intensität der Ladung so erhöhen könnte, dass auch die grössere Oberfläche zu gering für die Zerlegung des blossen Kali würde, fällt in die Augen.

Da beim Einwirken der Säule auf eine gesättigte Kalilauge, wenn Quecksilber den negativen Leiter bildet, die Verwandtschaft der Kalibasis zu dem Sauerstoffe als die schwächere erscheint, so muss das Kali allein zerlegt werden, auch wenn die Kraft der wirkenden Säule unendlich gering ist. Dieses lautet anfangs paradox; kann indess das Kali das Wasser, vermöge seiner Verwandtschaft zu demselben, in der concentrirten Auflösung gegen die Einwirkung einer stärkern Säule verwahren, so muss das nämliche bei geringer Stärke der zerlegenden Kraft stattfinden. Ich errichtete, um dieses zu prüfen, eine Säule aus 20 Paar Zink- und Kupferscheiben von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, zwischen welche Tuchläppchen, mit Kochsalzauflösung befeuchtet, gelegt wurden. Als ich der Einwirkung dieser Säule eine gesättigte Auflösung von ätzendem Kali in meinem zuerst beschriebenen Apparate aussetzte, gab der +Draht Sauerstoffgas, dessen Entwickelung nur schwach und langsam vor sich ging, indess an der Oberfläche des Quecksilbers gar keine Gasbildung zu bemerken war. Schon nach Verlauf von 6 Stunden zeigte eine herausgenommene Quecksilberperle [420] deutliche Spuren von Kalibasis, und nach 24 Stunden fand ich das Quecksilber mit derselben stark geschwängert, so dass es in reinem Wasser eine mehrere Stunden lang fortdauernde Gasentwickelung hervorbrachte.

Das bis hierher Erwähnte betrifft zwar mehr die physikalischen Eigenschaften der elektrischen Säule, als die Zerlegung der Alkalien, verdiente aber doch angezeigt zu werden, um Naturforschern, denen eine Säule aus grösseren Platten zu Gebote steht, als Warnung zu dienen, nicht wegen zu geringer Oberfläche der zerlegenden Leiter die grosse Wirkung nicht zu erlangen,

welche in so gesättigten Auflösungen, wie die der kaustischen Alkalien, wirklich zu erreichen ist. Bei der Zerlegung der alkalischen Erden findet, wie wir weiterhin sehen werden, ein ganz anderes Verhalten statt. — Je grösser die Oberflächen der Platten sind, eine desto grössere Ausdehnung muss die zerlegende Fläche erhalten. Zwar hat in ihr jeder Punkt eine geringere Intensität der elektro-chemischen Wirkung, als in einer kleineren Fläche, aber die Summe der Zerlegung, die in allen Punkten stattfindet, ist in ihr verhältnissmässig grösser. Für jede Grösse der Platten gibt es indess ein Maximum der Ausdehnung der Zerlegungsfläche, über welches hinaus die Quantität der Zerlegung nicht vermehrt wird. Sind die beiden Flächen einander nicht parallel, so nimmt in den Punkten, die näher bei einander sind, die Intensität der Entladung zu, wobei [**421**] die Summe der Zerlegung sich vermindert. Wirkt die Batterie kräftig, so sprosst aus dem negativen Leiter, diesen Punkten gegenüber, ein Gezweige von Kalibasis hervor, welches mit dem positiven Leiter jedoch nicht eher in Berührung kommt, als die Batterie geschwächt und die Gasentwickelung am +Drahte, welche sie entfernt erhält, geringer geworden ist. Berührt dann aber die Vegetation der Kalibasis den positiven Leiter, so entladet sich die Säule durch sie, ohne dass in der Lauge irgend eine Zerlegung stattfindet, bis sich die Kalibasis wieder zum Kali oxydirt hat.

Das Quecksilber spielt bei allen diesen Versuchen eine höchst merkwürdige Rolle. Die Verwandtschaft desselben zu der Basis des Alkali hat an der Zerlegung so grossen Antheil, dass es mir mit der erwähnten Säule, bei aller Vorsicht, doch nie gelungen ist, ohne Mitwirkung von Quecksilber die Bestandtheile des Kali zu trennen. Mit Erstaunen erfuhr ich, dass in *Davy*'s Batterie, die beinahe 30 Mal kräftiger als die meinige war, die alkalischen Erden ihre Basen dann erst deutlich fahren liessen, als er Quecksilber mit in das Spiel brachte. Ich wurde zu dieser Art zu verfahren zuerst dadurch veranlasst, dass ich hoffte, in dem Quecksilber die so äusserst kleinen Metalltheile anzusammeln, die am —Leiter entbunden und durch die Gasentwickelung umhergeworfen werden. Erst späterhin sah ich ein, dass das Quecksilber hierbei durch seine Verwandtschaft mitwirke, wie [**422**] das weiterhin durch einen directen Versuch erwiesen werden wird. Wenn man den —Draht ausser Berührung mit dem Quecksilber bringt, so hört zugleich mit dem negativ-elektrischen Zustande desselben auch die Zerlegung des Kali auf, und der Draht entwickelt nun, so lange er in der Kalilauge bleibt, Wasserstoffgas,

ohne dass sich die geringste Spur einer Absetzung von Kalibasis zeigt. Dann also erscheint die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoffe als die schwächere, da alsdann die zerlegende Einwirkung der Elektricität in die Flüssigkeit nicht mehr durch die Verwandtschaft des Quecksilbers zu der Basis des Kali verstärkt wird.

So lange das Quecksilber nicht mehr als $\frac{1}{300}$ Kalibasis aufgenommen hat, bleibt es flüssig; was sich dann aber noch mit mehr verbindet, krystallisirt und schwimmt auf dem übrigen. Ist die Wirkung der Säule kräftig, so entstehen Krystalle, die klein, unordentlich, zuweilen nadelförmig sind, und gewöhnlich gegen den positiven Leiter vegetiren, wobei sich Wasserstoff zu entwickeln und die Zerlegung des Kali sich zu vermindern beginnt, wenn man die Vegetation in das übrige Quecksilber hinabzudrücken versäumt. Nimmt die Kraft der Säule ab, so wird die Krystallisation regelmässiger, und es entstehen zuweilen sehr grosse hohle Würfel, aus grossen viereckigen Trichtern, ganz wie die Kochsalzkrystalle zusammengesetzt. Werden diese gesammelt, auf Löschpapier getrocknet, und in einem geschlossenen Gefässe einer Temperatur [423] von 50° Cels. ausgesetzt, so schmelzen sie und erstarren dann beim Abkühlen zu einer aus kleinen soliden Würfeln bestehenden Krystallkruste, ganz wie das bei einer eiligen Abdampfung einer geringen Portion Kochsalz geschieht. Mit Wasser behandelt, verliert diese Masse 0,0127 ihres Gewichts, enthält also wenig mehr als $1\frac{1}{4}$ Procent Kalibasis.

Destillirt man ein Amalgam aus Kalibasis in einem kleinen, mit getrocknetem Wasserstoffgas angefüllten Apparate über der Flamme einer Weingeistlampe, so geht zuerst reines Quecksilber über, nachher aber, wenn Quecksilber und Kalibasis dem Volumen nach einander gleich zu werden anfangen, steigt auch Kalibasis mit über, und zuletzt, wenn bei dunkelm Rothglühen nichts mehr übergeht, findet sich in der Retorte als Rückstand ein geschmolzener metallischer Körper, der nach dem Erkalten so fest an dem Glase sitzt, dass man die Retorte zerschlagen muss, um ihn zu bekommen. In der Wölbung der Retorte setzen sich immer einige erstarrte Tropfen an, die einem erstarrten Amalgam aus Blei oder Zinn vollkommen ähnlich sehen. Der Rückstand in der Retorte hat einen schwachen Metallglanz, ist von grauer, ein wenig ins Rothe spielender Farbe, die sich an der Luft in kurzer Zeit in Dunkelbraun oder Schwarz verwandelt, und ist keineswegs reine Kalibasis (denn diese ist, nach *Davy*'s Angabe, schon bei geringer Temperatur fliessend, wie Quecksilber). [424]

hat aber mit dem Oxydul der Kalibasis, welches *Davy* durch Zusammenschmelzen des trockenen Kali mit Kalibasis erhielt, die grösste Aehnlichkeit. In Wasser geworfen sinkt dieser Körper sogleich zu Boden und entwickelt mit der grössten Heftigkeit Wasserstoffgas: zuletzt bleibt nur eine Quecksilberperle übrig, die $\frac{1}{20}$ vom Volumen desselben einnimmt. Wird dieser Rückstand an der Flamme eines brennenden Lichts erhitzt, so verwandelt er sich unter Anschwellen in eine Salzmasse, entzündet sich aber nicht. Ich habe mir über diesen Stoff drei Fragen vorgelegt, von denen ich keine zu beantworten weiss: ist er eine Verbindung von Oxydul der Kalibasis mit Quecksilber, also eines Metalls mit einem oxydirten Stoffe? Oder vermag ein so geringer Quecksilbergehalt die Eigenschaften der Kalibasis in dem Grade unkenntlich zu machen? Oder sind vielleicht beide Stoffe oxydulirt? — Als ich einen Theil dieser Masse ungefähr einen Monat in einer kleinen zugepfropften Flasche aufbewahrt hatte, fand ich sie mit einer graubraunen zerrissenen Kruste umgeben, in deren Innerm sich ein Kern aus Kalibasis-Amalgam befand, welches so viel Quecksilber enthielt, dass es völlig fliessend war. Ich hob die graubraune Kruste ab und warf sie in Wasser, wo sie eine sehr lebhafte Gasentwickelung verursachte. Mit einem Tropfen Wasser benetzt entwickelte sie Wasserstoffgas mit äusserster Heftigkeit. unter Erhitzung und Rauchen. Das Wasser [425] enthielt Kali, und hinterliess gelbes Quecksilberoxyd. Diese graubraune Kruste enthielt also wiederum eine Verbindung der Kalibasis mit Quecksilber in einem Zustande, von dem ich mir keinen deutlichen Begriff zu machen vermag. Mitten unter der heftigsten Entwickelung von Wasserstoffgas zeigte sich das Quecksilber mit dem höchsten Grade seiner Oxydation. Lässt sich dies durch eine elektro-chemische Polarität innerhalb der Flüssigkeit erklären? Wohl kaum! denn die Wirkung ist ganz die nämliche auf Glas, wie auf Platin oder auf Holz.

Da bei einer grössern Hitze, als die, in welcher ich das Amalgam aus der Kalibasis destillirt habe, das Glas, *Davy*'s Angabe zu Folge, zerstört und durchbohrt wird, so gab ich die Hoffnung auf, mir vermittelst meiner elektrischen Batterie die Kalibasis rein zu verschaffen.

Ein misslungener Versuch, die Ammoniumbasis aus einer kochend heissen Salmiakauflösung durch die leichtflüssige Mischung von Wismuth mit Zink und Zinn [*Rose*'s oder *d'Arcet*'s] zu scheiden, gab mir Veranlassung, das Aufsammeln der Kalibasis in eben diese Mischung zu versuchen. Ich hatte gehofft,

wenn sich Erstere in dieselbe aufnehmen liesse, werde sie nach der Abkühlung leichter von Wasser zu befreien und zu destilliren sein, als ihr Amalgam mit Quecksilber; allein diese Hoffnung schlug fehl. Ich bediente mich bei diesem Versuche einer gläsernen Röhre, [426] in deren unteres zusammengeschmolzenes Ende ein Platindraht eingelöthet war. Auf diesen legte ich die Metallmischung, goss die concentrirte Kalilauge darauf, und schmelzte erstere vermittelst einer Lampe, und erhielt sie während des Versuchs fliessend. Die Batterie wirkte kräftig, und sowohl aus der Metallmasse als aus dem +Drahte erfolgte eine lebhafte Gasentbindung. Die Lauge gelangte allmählich zu einer immer grössern Sättigung, und nach ein Paar Stunden begann sie einzutrocknen. Ich goss nun eilig das fliessende Metall auf ein trockenes und kaltes Theeschälchen: es erstarrte sogleich. Ich wusch dann von der Oberfläche desselben das anhängende Kali, und schabte einige reine Metallspäne ab. Auf ein feuchtes, durch Essigdampf geröthetes Lackmuspapier gelegt, stellten sie die Farbe desselben nicht wieder her; in kochendes Wasser geworfen schmolzen sie, ohne dass sich ein Luftbläschen entwickelte, und das Wasser wurde nicht im geringsten alkalisch. Lag es an der Temperatur oder an der mangelnden Verwandtschaft der Metallmischung zur Kalibasis, dass das Kali, diesen Versuchen zu Folge, nicht zerlegt worden war? Ich vermuthete anfangs das erstere, und setzte daher, in eben demselben Apparate, eine Kalilauge mit Quecksilber dem Feuer der nämlichen Lampe aus. Das Quecksilber gab anfangs sehr viel Gas; dieses nahm immer mehr ab, so wie die Lauge durch die Hitze zur grössern Concentration kam; nach dem Ausgiessen [427] fand sich das Quecksilber mit Kalibasis stark geschwängert. Die erhöhte Temperatur hatte also in diesem Versuche die Zerlegung des Kali nicht verhindert, vielmehr anfangs die Kalilauge in den Zustand versetzt, in welchem sie sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft befindet, wenn sie nicht so concentrirt ist; und folglich giebt dieser Versuch einen positiven Beweis ab, dass das Quecksilber bei dem Zerlegen des Kali nicht bloss durch Ansammeln der Basis, sondern auch durch eine Verwandtschaft wirkt, welche der leicht fliessenden Metallmischung [*Rose*'s] durchaus mangelt.

B) Versuch, die Mischung des Kali zu bestimmen.

Es würde vergebliche Mühe sein, der trefflichen Abhandlung des Hrn. *Davy* über die Eigenschaften der Basen des Kali und

des Natron noch etwas hinzufügen zu wollen, selbst wenn man es in seiner Gewalt hätte, diese Basen ohne Mitwirkung des Quecksilbers so gut wie er darzustellen. Dagegen möchten seine Versuche, das Mischungsverhältniss des Kali und des Natron zu erforschen, wohl einiger Prüfung bedürfen. Sie sind mit zu geringen Mengen angestellt, und das Gewicht der verbrannten Basen ist indirect bestimmt; daher kleine Fehler einen bedeutenden Irrthum veranlassen konnten.

Ich habe die Analyse der Alkalien so vorzunehmen gesucht, dass ich ein noch zuverlässigeres [428] Resultat erhielte, so vielen Schwierigkeiten auch das Verfahren unterworfen ist, dessen ich mich bedient habe. Ich liess nämlich abgewogene Mengen des Amalgams der Kalibasis in Wasser sich oxydiren, sättigte das erhaltene Kali mit Salzsäure, und schmolz das Salz. Aus dem, was hierbei das Quecksilber an Gewicht verlor, fand ich das Gewicht der Basis, und aus der Analyse des entstandenen salzsauren Kali die Menge des erhaltenen Kali. Anfangs wollten die Versuche in ihren Resultaten nie übereinstimmen, und um hinter die Ursachen dieser Verschiedenheit zu kommen, musste ich einen und denselben Versuch wohl 20 bis 30 Mal wiederholen. Daran war erstens die so geringe Menge Kalibasis schuld, welche das Amalgam enthielt; denn ich habe nicht selten 60 g und mehr nehmen müssen, um mit $\frac{1}{3}$ g Kalibasis arbeiten zu können. Sind nun die grössern Gewichte auch nur um 0,0001 unzuverlässig, so gelangt man leicht, wenn man sie nach herausgezogener Kalibasis wechselt, zu einem Resultate von einem Milligramm zu viel oder zu wenig, welches schon von Bedeutung ist. Ich nahm daher beim Wägen des Amalgams immer kleine Gewichte, die nur wenig mehr als die zu erwartende Kalibasis betrugen, um nicht nöthig zu haben, sie zu wechseln. Die verschiedene Trockenheit des Amalgams, wenn es vor und nach dem Versuche gewogen wird, kann eine zweite Ursache von Irrthum sein. Ich liess daher das gewonnene Amalgam [429] in einem kleinen gut verschlossenen Gefässe, welches davon auf $\frac{4}{5}$ angefüllt wurde, auf einer sehr heissen Sandkapelle eine Weile stehen, wobei alles anhängende Wasser durch die Kalibasis zerlegt wurde; dann goss ich die spiegelklare Masse in ein Gläschen, welches sich bis oben am Halse damit anfüllte, und wog sie. Als die Kalibasis ausgezogen war, trocknete ich wieder das Quecksilber bei starker Hitze, so dass es durchaus von Wasser befreit wurde. Das Amalgam muss in einem getrockneten Gefässe gewogen werden, es nimmt sonst unter dem Wägen an Gewicht zu, und dieses

zwar durch Tröpfchen von Kalilauge, die sich an der Oberfläche desselben bilden. Drittens kann die verschiedene Einwirkung des Auflösungsmittels einen Fehler veranlassen. Wurde das Amalgam in reinem Wasser oxydirt, so entwich das Wasserstoffgas durchaus ohne Geruch, selbst wenn die Oxydation ziemlich lebhaft vor sich ging; goss ich aber Salzsäure hinzu, so nahm das Wasserstoffgas einen starken Geruch an, demjenigen ähnlich, der bei der Auflösung des Zinks in dieser Säure entsteht. Es musste also das Gas jetzt irgend etwas aufgelöst enthalten, und dies konnte hier nichts anders als Kalibasis sein. Auch gaben die Versuche, bei denen die Kalibasis in verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde, immer ein geringeres Resultat. Der Erfolg ist derselbe, wenn man ein Amalgam aus der Basis einer der Erden in verdünnter Salzsäure auflöst; selbst wenn man, [**430**] statt der Säure, nur Salmiak hinzusetzt, — welcher Zusatz ohnehin nöthig ist, um die Erde aufgelöst zu erhalten.

Die vielen Versuche, welche ich über das Mischungsverhältniss des Kali angestellt habe, gaben mir anfangs den Sauerstoffgehalt abweichend, von 16 bis 20 Procent. Ich erlaube mir nur diejenigen hier anzuführen, bei denen ich die grösste Sorgfalt beobachtet habe, und deren Resultate ziemlich übereinstimmen. Sie geben einen grössern Gehalt an Sauerstoff, als *Davy* ihn fand, und doch mussten die meisten Umstände, die Irrthum veranlassten, dahin wirken, dass ich den Sauerstoffgehalt zu gering hätte finden müssen.

1) Ich sammelte mehrere Portionen Amalgam, und wog sie einzeln vor und nach der Ausziehung der Kalibasis. Das gewonnene Kali wurde vermengt, mit Salzsäure gesättigt, die überschüssige Säure in einem kleinen gläsernen Gefässe abgedunstet, und dann sammt dem Spülwasser des Gefässes in einem kleinen gewogenen goldenen Tiegel (ungefähr 3 g schwer) eingetrocknet und das entstandene Salz geschmolzen und nach dem Abkühlen im Tiegel gewogen. Die gesammte Kalibasis hatte 0,4575 g, und das geschmolzene salzsaure Kali 0,8675 g gewogen. Nun enthält salzsaures Kali 64,19 Procent Kali; diesen 0,8675 g geschmolzenes salzsaures Kali entsprechen also 0,5568 g reines Kali. Das Kali besteht [**431**] also, diesem Versuche zu Folge, aus 82,166 Th. Basis und 17,831 Th. Sauerstoff*).

---

*) Es haben mir einige Chemiker gegen diese Methode den Einwurf gemacht, das geschmolzene Salz möchte wohl Wasser enthalten. Allein nicht zu gedenken, dass die Berechnung für dieses Salz fast

2) Die verschiedenen Wägungen konnten Unrichtigkeiten veranlasst haben, die einzeln unbedeutend, in der Summe aber von merklichem Einflusse waren. Ich wiederholte daher den nämlichen Versuch mit einer einzigen Portion Amalgam, die 30,0775 g wog. Sie gab durch Behandlung mit Wasser 0,1275 g Kalibasis, und diese, mit Salzsäure gesättigt, eingekocht und geschmolzen, 0,25 g salzsaures Kali, worin 0,160 g reines Kali enthalten sind. Es bestand also das Kali aus 80 Th. Basis und 20 Th. Sauerstoff.

3) Da die Verschiedenheit in den Resultaten dieser beiden Versuche zu gross war, wiederholte ich den Versuch noch ein Mal mit einer noch grössern Menge eines erstarrten Amalgams, welche 67,003 g wog. Sie setzte an das Wasser 0,32 Kalibasis ab und gab 0,608 geschmolzenes salzsaures Kali, welches an reinem Kali 0,39027 beträgt. Nach diesem Versuche bestehen also 100 Th. Kali aus 82 Th. Basis und 18 Th. Sauerstoff.

[**432**] Diesen Versuchen zu Folge scheinen 100 Th. Kali ungefähr 18 Th. Sauerstoff und 82 Th. Basis zu enthalten. Und prüfen wir dieses Resultat nach den von mir aufgefundenen und in der ersten Hälfte dieser Abhandlung entwickelten Regeln, so finden wir es sehr nahe bestätigt. Es besteht nämlich *schwefelsaures Kali*, nach *Bucholz*'s Präcipitationsversuche*), aus 45,34 Th. Säure und 53,66 Th. Kali, nebst 1,0 Th. Wasser, oder 100 Th. Schwefelsäure werden durch 118,35 Th. Kali gesättigt. Setzen nun 100 Th. Schwefelsäure in diesen 118,35 Th. Kali, nach den obigen Analysen, 20,29 Th. Sauerstoff voraus. so müssen 100 Th. Kali aus 17,152 Th. Sauerstoff und 82,848 Th. Basis bestehen.

Aus 5 g geschmolzenem salzsaurem Kali, die in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen wurden, erhielt ich 9,575 g geschmolzenes Hornsilber. *Rose* erhielt aus 100 Gran salzsaurem Kali 191½ g Hornsilber, welches mit meinem Versuche genau übereinstimmt. *Salzsaures Kali* besteht also aus

Salzsäure	35,81	100
Kali	64,19	179
	100,00	279

die nämliche Menge Kali giebt (s. mein Lehrbuch der Chemie: *Lärobok i Kemien*, 1. Th. S. 399), so wird in der Schmelzhitze bekanntlich weder salzsaures Kali, noch salzsaures Natron durch Kohle, Phosphor oder Eisen verändert; was doch geschehen müsste, wenn sie Wasser enthielten, auf dessen Kosten sich diese verbrennlichen Körper oxygeniren würden.

*) *Scherer*'s Journal der Chemie, B. 10. S. 396.

Setzen nun aber 100 Th. Salzsäure in diesen 179 Th. Kali 30,49 Th. Sauerstoff voraus, so bestehen 100 Th. Kali aus 17,03 Sauerstoff und 82,97 Basis. [13]

[433] Der Unterschied zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen Resultaten beträgt nicht völlig ein Procent, und ich habe guten Grund, das Resultat der Berechnung für das richtigste anzusehen. Dem zu Folge besteht das *Kali* aus

Kalibasis	82,97	100,000
Sauerstoff	17,03	20,525
	100,00	120,525

XV. Natron.

Die Basen des Kali und des Natron sind, nach *Davy*'s trefflicher Untersuchung, nur wenig verschieden; ihr Verhalten, wenn sie durch die elektrische Säule in Quecksilber aufgenommen werden, muss also im Ganzen sehr übereinstimmend sein. Die bedeutendsten Verschiedenheiten, welche ich beobachtet habe, sind folgende: a) Das kaustische Natron lässt sich weniger geschwind als das Kali zerlegen, weil die Lauge des minder auflöslichen Natron sich nicht so gut concentriren lässt und früher wieder anschiesst. b) Das Amalgam der Natronbasis schiesst nicht in Krystallen an, und das Aussehen des Quecksilbers wird wenig verändert, bevor es stark angeschwängert ist; alsdann aber treibt die Natronbasis spitze, silberglänzende Vegetationen aus, welche bei zunehmendem Verhältnisse der Basis gegen das Quecksilber eine bleigraue Farbe und die Gestalt von Blumenkohl annehmen, ganz so wie Ammoniumbasis, die sich an einem an der Spitze amalgamirten Eisendrahte [434] bildet. In der Luft wird die Oberfläche desselben weit geschwinder, als die des Kalium-Amalgams, feucht; und kaum hat man die entstandene Natronlauge weggebracht, so erscheint schon eine neue in zunehmender Menge. Dieses macht die Analyse des Natron noch schwieriger, da man das Amalgam in das Gefäss, worin es gewogen werden soll, kaum hineinzulegen vermag, ohne dass die hinzukommende Feuchtigkeit das Gewicht desselben erhöht. Die Resultate meiner Versuche mit Natron stimmen daher noch weniger, als die vorhergehenden, untereinander überein, obgleich sie mit eben der Sorgfalt angestellt und auf die nämlichen Annahmen gestützt sind.

1) Aus 28 g Amalgam erhielt ich, durch Digestion mit Wasser und ein wenig Salzsäure, (welche hier nicht, wie aus dem Kali,

ein riechendes Wasserstoffgas entwickelte,) an Natronbasis 0,1386 g. Das Natron gab 0,365 g geschmolzenes Kochsalz, welches 0,198 g wasserfreies Natron anzeigt. Giebt für 100 Th. Natron ganz genau 70 Th. Basis und 30 Th. Sauerstoff.

2) Es lieferten 37 g Amalgam 0,175 g Basis, woraus 0,46 g geschmolzenes Kochsalz entstanden, in denen 0,2496 g reines Natron enthalten sind. Diesem Versuche zu Folge enthält das Natron 70,11 Th. Basis und 29,89 Th. Sauerstoff.

3) Es gaben 76 g Amalgam 0,439 g Basis, woraus ich 1,118 g geschmolzenes Kochsalz [435] erhielt. Darin sind 0,6066 g reines Natron enthalten. Giebt auf 100 Th. Natron 72,37 Th. Basis und 27,63 Th. Sauerstoff.

Da der letzte Versuch mit der grössten Menge und zugleich mit aller Genauigkeit angestellt ist, deren Analysen dieser Art fähig sind, so vermuthe ich, dass das Resultat desselben der Wahrheit am nächsten ist. Verschiedene andere Versuche, die mit kleineren Mengen angestellt wurden, gaben mir den Sauerstoffgehalt abweichend von 27 bis 36 Procent. Sie anzuführen scheint überflüssig, da sie durchaus unzuverlässiger sind. Immer fand ich im Resultate den Sauerstoffgehalt um so grösser, je geringer die Menge der Basis war, mit welcher ich arbeitete.

Berechnen wir die Mischung des Natrons auf die nämliche Weise, wie beim Kali, so erhalten wir auch eine ähnliche Uebereinstimmung.

Herr *Bucholz* hat aus 1000 Gran krystallisirten schwefelsauren Natron 698 Gran schwefelsauren Baryt erhalten, und er berechnet in dem Salze 568 g Krystallisationswasser. Es müssten also 100 Th. wasserfreie Schwefelsäure sich durch 82,09 Th. wasserfreies Natron sättigen lassen. Verschiedene Berechnungen für Salze, bei denen ich mich dieser Angabe bediente, überzeugten mich jedoch, dass hierbei irgend ein Fehler stattfindet, der wahrscheinlich in der Ungewissheit wegen der Trockenheit des Glaubersalzes und des Gehalts desselben an Krystallisationswasser zu suchen ist, indem [436] letzterer in einem auswitternden Salze sich nie so genau bestimmen lässt, als bei diesen Versuchen erforderlich wäre.

Ich löste daher 5 g geglühtes schwefelsaures Natron in Wasser auf, und fällte die Auflösung durch salpetersauren Baryt; der Niederschlag wog geglüht 8,2 g, und dem entsprechen 2,789 g Schwefelsäure. Bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus der nämlichen Menge 8,16 g geglühten schwefelsauren Baryt. *Bucholz*'s Versuch zu Folge hätte ich nur 8,125 g erhalten

müssen. Der Unterschied ist zwar nicht gross, doch hinlänglich, um bedeutende Abweichungen im Resultate der Berechnung zu verursachen. *Schwefelsaures Natron* besteht, nach diesem Versuche, aus

Schwefelsäure	55,76	100,00
Natron	44,24	79,34
	100,00	179,34

Fünf Gramm geglühtes salzsaures Natron, in Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silber niedergeschlagen, gaben 12,23 g geschmolzenes Hornsilber. *Rose* erhielt aus der nämlichen Menge 12,175 g. Jenen 12,23 g Hornsilber entsprechen 2,287 g Salzsäure; *salzsaures Natron* besteht also aus

Salzsäure	45,74	100,000
Natron	54,26	118,627
	100,00	218,627

Ueber diese Analysen der beiden Salze lässt sich folgendermaassen eine prüfende Berechnung anstellen. Es werden nach diesen Versuchen 100 Th. Salzsäure durch 179 Th. Kali und ebenso durch 118,627 Th. Natron gesättigt; dagegen erfordern 100 Th. Schwefelsäure 118,35 Th. Kali, sowie 79,34 Th. Natron zur Sättigung; es verhält sich aber 179 : 118,63 = 118,35 : 78,43. [**437**] Das Resultat der Berechnung stimmt also mit dem des Versuchs ziemlich überein; zeigt jedoch, dass auch in diesen vier Versuchen etwas Fehlerhaftes sei, welches einen Unterschied veranlasst.

Es setzen 100 Th. Schwefelsäure in 79,34 Th. Natron 20,29 Th. Sauerstoff voraus; also bestehen 100 Th. Natron aus 25,56 Th. Sauerstoff, nebst 74,44 Th. Basis. In 118,627 Th. Natron setzen 100 Th. Salzsäure 30,49 Th. Sauerstoff voraus, und hiernach würden 100 Th. Natron aus 25,71 Th. Sauerstoff und 74,29 Th. Basis bestehen.

Diese Versuche stimmen zwar nicht so gut überein, wie die mit dem Kali, jedoch hinreichend, um uns zu berechtigen, aus ihnen zu schliessen, dass wir uns der Wahrheit einigermaassen genähert haben. Da ich keinen Grund absehe, dem einen der angeführten Resultate vor dem andern den Vorzug zu geben, so werde ich in runden Ziffern die Bestandtheile im *Natron* annehmen zu

Natronbasis	74,29	100,00
Sauerstoff	25,71	34,61
	100,00	134,61

[438] XVI. Ammoniak.

Es wäre zwecklos, hier alle vergeblichen Versuche zu erzählen, die ich ziemlich auf dieselbe Weise, wie *Davy*, angestellt habe, um die Basis des Ammoniaks für sich darzustellen. Ein Amalgam aus Ammoniakbasis, das in einer Flüssigkeit entsteht, zu trocknen, ist durchaus unmöglich. Ich suchte daher das Amalgam durch Einwirkung trockener Körper zu bilden. Zu dem Ende vermischte ich trockenes Kalium-Amalgam mit trockenem fein gepulverten Salmiak in einer tubulirten, mit einer Vorlage versehenen Retorte. Beide waren zuvor mit Wasserstoffgas angefüllt worden, welches ich durch eine lange, mit geschmolzenem salzsaurem Kalke gefüllte Röhre hatte streichen lassen. Der Salmiak fing an, nach einiger Zeit zerlegt zu werden, und die Retorte wurde nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunde voll eines Amalgams von butterartiger Consistenz. Als ich die Masse destilliren wollte, sank das Amalgam bis zum anfänglichen Umfange des Quecksilbers zusammen, und als der Apparat geöffnet wurde, drangen Ammoniakgas und Wasserstoffgas mit einer geringen Explosion heraus. Der Retortenhals war voller Wassertropfen. [439] Dieser Erfolg erklärt sich leicht, wenn man weiss, dass der Salmiak Krystallisationswasser, und zwar, nach der weiterhin folgenden Analyse, nahe an 19 Procent enthält. Die Kalibasis oxydirt sich auf Kosten sowohl des Wassers als des Ammoniaks im Salmiak, wobei letzteres reducirt wird; es verwandelt sich aber wiederum, auf Kosten des Wassers der nächsten Salmiakportion, in Ammoniak; so dass nach vollendeter Einwirkung dieser Stoffe nur der Sauerstoff des Wassers verschwunden ist, welcher zur Bildung desjenigen Kali gedient hat, durch das der Salmiak als Salz zerlegt worden ist.

Um das neugebildete Amalgam von dem anhängenden Salmiakpulver, durch das es zersetzt wurde, zu befreien, machte ich mir einen kleinen Apparat aus einer gläsernen Röhre, an deren Enden ich zwei Kugeln blies, von denen die eine in eine offene lange und dünne Spitze auslief. Dieser Apparat wurde bei einer Temperatur von 0°, unter gekochtem Quecksilber, mit getrocknetem Wasserstoffgas durch die Spitze gefüllt, diese darauf zu-

geblasen und durch einen dichten Korkstöpsel gesteckt. Diesen hatte ich vorher einer Flasche angepasst, in welcher sich eine grosse Menge Ammonium-Amalgam befand, das ich aus Salmiak und Kalium-Amalgam bereitet hatte. Die Flasche wurde geöffnet, die Spitze dann geschwind abgebrochen und der Kork luftdicht in den Hals der Flasche so befestigt, dass die Oeffnung [440] des Röhrchens in das Amalgam hineintrat. Darauf wurde die eine Kugel erwärmt, und dadurch das Wasserstoffgas in die Flasche gedrängt. Nach dem Erkalten der Kugel fing das Amalgam an, in die Röhre zu dringen, doch war es von einer solchen Consistenz, dass es auf halbem Wege in der Röhre stecken blieb. Durch Erwärmung gewann es zwar eine grössere Flüssigkeit, wurde aber auch wieder zurückgetrieben. Nach wiederholten Versuchen gelang es mir endlich, einen Theil der breiartigen Masse in die Kugel hineinzubringen; sie überzog sich dort aber bald mit einem dünnen Salzstaube, so dass ich mit der geringern Menge Amalgam, die ich einigermaassen rein hatte sammeln können, zufrieden sein musste. Nachdem ich das Röhrchen oberhalb der Flasche zugeblasen hatte, versuchte ich, das hineingebrachte Amalgam aus der einen Kugel in die andere zu destilliren. Der mit hineingekommene Salzstaub lag auf der metallischen Oberfläche als ein grauer mehliger Ueberzug. Die Masse wurde zuerst über der Flamme einer einfachen Oellampe erhitzt, wobei sich das Salzpulver noch weiter zersetzte, und das Amalgam bis zum doppelten Umfange anschwoll. Das Salzpulver gerieth dabei in Bewegung, und verwandelte sich in ein feines schneeweisses Mehl aus salzsaurem Kali. Das Amalgam war jetzt beinahe gänzlich erstarrt, und während einer ganzen Stunde, als das Lampenfeuer ununterbrochen auf dasselbe wirkte und die Temperatur [441] weit über 100° C. hinausbrachte, erlitt es durchaus weiter keine Veränderung. Ich stellte darauf eine Weingeistlampe unter die Kugel; nun schwärzte sich die Masse und überzog sich mit einer dunkeln Kruste, während das Quecksilber wieder zu seinem ersten Volumen zurückkam. Bei fortgesetzter Destillation verschwand die dunkle Kruste, und das Quecksilber wurde auf $\frac{2}{3}$ seines Volumens überdestillirt. Das Uebergegangene war nicht völlig so dünnflüssig wie reines Quecksilber, doch war der Unterschied nur gering. Als ich den Apparat nach dem Erkalten unter Wasser eröffnete, floss das Quecksilber heraus, das Wasser drang geschwind hinein, und nahm etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der Recipientenkugel ein; ein Beweis, dass sich im Apparate auch Ammoniakgas befand, welches in dieser Gasform durch das

in der Retorte rückständige Amalgam nicht verändert worden war. Das herausgelassene Quecksilber gab undeutliche Zeichen einer Gasentwickelung, die ich doch keineswegs hinübergetriebener Ammoniakbasis zuschreiben möchte, indem diese Basis, als das Amalgam zusammensank, sich zuverlässig auf Kosten des Wassers in dem Salmiakpulver oxydirt hatte. Das in der Retortenkugel befindliche Amalgam war krystallisirt. Einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstöpsel genähert, gab es keine weissen Dämpfe: die Ammoniakbasis war also in diesem Versuche gänzlich zerstört worden.

[442] Durch diesen Erfolg belehrt, dass sich durch Versuche mit dem Ammonium-Amalgam nicht dahin gelangen lasse, die Basis des Ammoniaks rein dargestellt zu erhalten, stellte ich mehrere abgeänderte Versuche an, um die interessante Frage beantwortet zu sehen, ob diese Basis für sich existiren könne, und in welcher Form, oder nicht? Bisher haben indess noch keine genügenden Resultate aus ihnen hervorgehen wollen.

Ich habe in der Beschreibung meiner mit dem Dr. *Pontin* gemeinschaftlich angestellten elektrisch-chemischen Versuche angeführt, dass die Basis des Ammoniaks, mit einer geringen Menge Quecksilber verbunden, ein bleigraues flockiges Amalgam giebt, welches auf Wasser schwimmt*). Dieses Amalgam lässt sich ohne unmittelbare Einwirkung der Elektricität hervorbringen, wenn man den Rückstand, der nach der Destillation des Kalium-Amalgams bleibt, mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak in einem starken und gut verschlossenen Gefässe vermischt. Die Zersetzung beginnt sogleich, und das neugebildete Amalgam schwillt bisweilen zu dem 150 bis 200fachen Volumen desjenigen Quecksilbers an, welches nach völliger Oxydirung der beiden Basen übrig bleibt. Es entwickelt anfangs ein wenig Gas: diese Gasentbindung nimmt jedoch bald an Menge ab, und wird endlich, bei vermehrtem Drucke der Luft im Gefässe, ganz unmerklich. Das Amalgam [443] schwimmt alsdann an der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt einer löcherigen, runden und nach allen Seiten vegetirenden Masse. Oeffnet man das Gefäss, so wird Wasserstoffgas mit einer Explosion herausgestossen, und das neugebildete Amalgam fängt an, sich unter heftigem Zischen zu zerlegen. Geschieht der Versuch in einem offenen Gefässe, so oxydirt sich die Ammoniakbasis beinahe in dem Augenblicke, in welchem sie erzeugt wird.

---

*) *Gilb. Ann.*, *N. F.* B. 6. S. 262.

Einige Versuche, das Amalgam der Ammoniakbasis mit Schwefel oder mit Phosphor zu verbinden, gaben mir keine entscheidenden Resultate. Wenn ich z. B. Kalium-Amalgam mit Schwefel-Wasserstoff-Ammoniak schüttelte, erhielt ich nichts als Schwefel-Wasserstoffkali und das gewöhnliche butterige Amalgam. Schwefel-Kali hatte keine merkliche Einwirkung auf das Ammonium-Amalgam, obschon das Quecksilber allein sich würde geschwärzt haben; als jedoch das mit Schwefelkali geschüttelte Amalgam, nach Auswaschen mit reinem Wasser, in eine Bleiauflösung gebracht wurde, gab es deutliche Spuren eines geringen Schwefelgehalts, durch welchen dennoch die äussern Merkmale desselben nicht im mindesten verändert schienen.

Durch unmittelbare Versuche mit dem Amalgame der Basis des Ammoniaks, den Gehalt dieses Alkali an Sauerstoff zu erforschen, ist durchaus unmöglich; ich werde in der Folge noch auf einige [444] Versuche kommen, ihn zu bestimmen. Das Ganze unserer Kenntniss der Basis des Ammoniaks, dieses problematischen und doch in jeder Rücksicht höchst interessanten Körpers besteht also beinahe nur darin, dass wir, unter gewissen Umständen, seines Daseins gewiss sind.

XVII. Analyse des salzsauren Ammoniaks.

1) Es wurden 10 g Salmiak auf einer sehr heissen Sandkapelle getrocknet, dann in Wasser aufgelöst, mit salpetersaurem Silber ein Niederschlag in der Auflösung hervorgebracht, und dieser auf einem gewogenen Filtrum in einer Temperatur getrocknet, welche die des kochenden Wassers weit überstieg. Er wog 26,5 g, enthielt also an Salzsäure 4,955 g. Diesem Versuche zu Folge enthalten 100 Th. trockener Salmiak 49,55 Th. Salzsäure, welches mit *Rose*'s Angabe, dass 100 Gran Salmiak 266,87 Gran Hornsilber geben, nahe übereinstimmt.

2) Ich vermischte 10 g reinen ätzenden Kalk und 4 g äusserst fein gepulverten und dann auf einer sehr heissen Sandkapelle getrockneten Salmiak in einer gewogenen gläsernen Retorte, und kittete vor die Retorte eine mit geschmolzenem salzsaurem Kalke angefüllte Vorlage, und in deren Tubulirung eine lange, mit dem nämlichen Salze gefüllte gläserne Röhre. Vorlage und Röhre waren gewogen. Die Retorte wurde im Sandbade allmählich bis zum Rothglühen erhitzt. [445] Dabei erwärmte sich sowohl die Vorlage, als die Ableitungsröhre, doch entwich aus der Röhre gar kein Ammoniakgas. Nach geendigtem Versuche hatte das

Ganze an Gewicht nur ein paar Centigramm verloren; die Retorte aber wog 1,485 g weniger, oder 37,125 Procent vom Gewichte des Salmiaks. Statt $46\frac{1}{2}$ Procent Säure, die bei dem Kalke hätte zurückbleiben sollen, hatte dieser also nahe an 63 Procent Säure zurückgehalten; und als die Retorte aufs neue bis zur anfangenden Schmelzung der Masse erhitzt wurde, verlor sie nicht mehr als ein paar Centigramm. Bei diesem Versuche zeigten sich, wie man sieht, mehrere unerwartete Umstände. Dass das Ammoniakgas von dem wasserfreien Kalksalze gänzlich eingesogen wurde, ist besonders merkwürdig. Als dieses Salz nachher dem Einwirken der Luft ausgesetzt wurde, verdunstete das Ammoniak, jedoch so langsam, dass das Salz in der Vorlage noch nach mehreren Wochen sehr stark darnach roch.

3) Der Versuch wurde mit den nämlichen Mengen in einem ähnlichen Apparate wiederholt, die Vorlage aber und die Röhren mit gröblich zerstossenem geschmolzenen kaustischen Kali angefüllt. Die Retorte wurde im Sandbade erhitzt, bis die Salzmasse gänzlich geschmolzen war; nach dem Erkalten wog sie 1,5675 g weniger. Das Kali in der Vorlage hatte 0,2825 g und die Röhre nicht völlig 0,01 g, beide also zusammen 0,2925 g an Gewicht zugenommen, welches, von [**446**] dem Totalverluste abgerechnet, 1,275 g übrig lässt für das aus den 4 g Salmiak entwichene Ammoniakgas. Dieses giebt den Gehalt des Salmiaks an reinem Ammoniak zu 31,75 Procent. Aber auch in diesem Versuche hatte das Kalksalz bis auf 61 Procent vom Gewichte des Salmiaks zurückgehalten. War dieses vielleicht Wasser, welches in dem verschlossenen Apparate bei derjenigen Temperatur, die auf die Masse gewirkt hatte, nicht verdunsten konnte? Ich schnitt die Retortenkugel ab, wog sie sammt der in ihr befindlichen Salzmasse in einem Platintiegel, und schmolz sie in diesem Tiegel ein. Es fand sich ein Gewichtsverlust von 0,466 g oder die Kalkerde hatte 1,966 g Salzsäure an sich gehalten, welches 49,15 Procent vom Gewichte des Salmiaks ist, und mit dem mittelst Niederschlagung durch Silbersalz gefundenen Resultate in Vers. 1 nahe übereinstimmt.

Diesem Versuche zu Folge müssten 49,55 Th. Salzsäure zur Sättigung 31,75 Th. Ammoniak erfordern, welches für den Salmiak einen Wassergehalt von 18,70 Procent giebt. Also würden 100 Th. Salzsäure sich mit 64,2 Th. Ammoniak sättigen lassen; und in diesen 64,1 Theilen müssten, nach Analogie der andern Basen, 30,59 Th. Sauerstoff [**447**] enthalten sein, folglich 100 Th. kaustisches Ammoniak aus 47,57 Th. Sauerstoff und 52,43 Th.

Basis zusammengesetzt sein. Dieses stimmt mit der Analyse des Ammoniakgas so wenig überein, dass ich dem Versuche nicht traute, und ihn nochmals wiederholte.

4) Es wurden 5 g Salmiak und 15 g Kalkerde in einem Apparate, der dem vorigen glich, bei einer Hitze, die bis zum völligen Rothglühen stieg, und bei der die Masse am Boden mit dem Glase zusammenschmolz, zersetzt. Schon geraume Zeit vor Beendigung der Operation hörte die Entwickelung des Ammoniakgas gänzlich auf. Die Retorte hatte an Gewicht 1,6525 g verloren, dagegen das Kali in der Vorlage 0,0525 und das in der Röhre 0,0025 g gewonnen: welches für das entwichene trockene Ammoniakgas 1,5975 g, und folglich für den Salmiak 31,95 Procent reines Ammoniak giebt. Da in diesem Versuche die Masse nur am Boden geschmolzen war, so hatte sie 66 Procent Wasser an sich gehalten; allein das entwichene Ammoniakgas war in beiden Versuchen bis auf 0,002 vom Gewichte des Salzes das nämliche: diese Versuche bestätigen daher einander vollkommen, um so mehr, da die in Vers. 3 übergegangene grössere Menge Wasser wahrscheinlich im Kali etwas weniges Ammoniakgas zurückgehalten hat.

5) Die hohe Temperatur, welche zum Uebertreiben des letzten Antheils Wasser gebraucht [448] worden war, könnte vielleicht das Ammoniak zersetzt und aus dem Sauerstoffe desselben und einem Theile des Wasserstoffs Wasser gebildet haben, und dieses im Kalksalze geblieben und dadurch der Verlust vermindert worden sein. Um diesen Gedanken zu prüfen, wiederholte ich den Versuch nochmals mit Salmiak, den ich mit 3 Mal so viel fein gestossenem kaustischen Kali vermischt hatte, in einem ähnlichen Apparate. Die Retorte wurde über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und jetzt erfolgte die Zerlegung bei der ersten Einwirkung der Hitze auf einmal, so dass das Ammoniakgas mit Heftigkeit herausströmte. Bei fortgesetzter Feuerung ging kein Ammoniakgas mehr über, wohl aber Krystallisationswasser des Kali und des salzsauren Kali. Während der Vertreibung der Wasserdünste aus dem Retortenhalse bekam dieser eine Ritze, durch welche ein wenig Wasser sichtbar verdampfte. Allein dieses Umstandes ungeachtet, und obgleich das Ammoniakgas so geschwind durch das Kali hindurch stieg, dass es nicht völlig ausgetrocknet werden konnte, betrug der Gewichtsverlust doch nicht mehr als 33,5 Procent, also nur 1½ Procent mehr, als im vorigen Versuche; ein Beweis, dass meine Vermuthung, das

Ammoniak sei in den vorigen Versuchen zersetzt worden, ungegründet war.

Es bestätigte sich also durch alle diese Versuche, dass das *salzsaure Ammoniak* besteht aus[14])

[449]

Salzsäure	49,55	100,00
Aetzendem Ammoniak	31,95	64,48
Wasser	18,5	
	100,00	

Und gründet man hierauf die Berechnung des Sauerstoffgehalts des Ammoniaks, so findet sich, dass das *Ammoniak* muss zusammengesetzt sein aus

Basis	52,714	100,000
Sauerstoff	47,286	89,623
	100,000	189,623

Wegen dieses Resultats blieb mir indess noch folgender Zweifel. Salmiak, auf feuchtes Lackmuspapier gestreut, röthet dieses Papier, wie ich mehrmals fand, nach einigen Augenblicken eben so stark, als es eine Säure thun würde; es sei daher vielleicht, dachte ich, der Salmiak ein Salz mit Ueberschuss an Säure, wenn gleich sein Geschmack nicht sauer ist. Ich löste, um dieses zu prüfen, eine gewogene Menge Salmiak in Wasser auf, und wollte ihn mit sehr verdünntem kaustischen Ammoniak, von mir bekanntem eigenthümlichen Gewichte, sättigen. Als ich indess zu der Salmiakauflösung ein wenig Lackmustinctur zusetzte, wurde diese nur sehr schwach geröthet, und ein einziger Tropfen schwaches Ammoniak war mehr als hinreichend, die blaue Farbe wieder herzustellen. Der Salmiak ist und bleibt also ein neutrales Salz. Das Röthen des Lackmuspapiers rührt wahrscheinlich von einer Zersetzung her, bei der das Ammoniak verdunstet, und der das Lackmus färbende Stoff seine ursprüngliche Röthe wieder [450] bekommt, die durch Zusatz von Kalk oder Asche bei der Lackmusbereitung ins Blaue übergegangen war. — Jeder Versuch, ein salzsaures Ammoniaksalz mit Ueberschuss an Basis hervorzubringen, misslang mir ebenfalls gänzlich, so dass das Ammoniak mit den andern Alkalien auch in der Rücksicht übereinstimmt, dass es sich mit der Salzsäure nur in einem einzigen Verhältnisse verbinden lässt.

Nachdem ich die Reihe meiner Versuche mit dem Ammoniak schon geschlossen hatte, erhielt ich (im Mai 1809) von Hrn.

Prof. H. *Davy* seine Abhandlung zugeschickt, in welcher er von der Zerlegung der Ammoniakbasis durch Kalibasis handelt. Er hatte 350 Th. Kalium durch 205 Th. trocknes Ammoniakgas verbrannt. Diese 350 Th. nehmen 73 Th. Sauerstoff auf, zu Folge meiner oben angeführten Analyse. Das Ammoniak hatte also $38\frac{1}{2}$ Procent Sauerstoff enthalten; eine Zahl, welche jedoch nichts weniger als zuverlässig ist. Denn *Davy* nahm bei diesen Versuchen eine Entwickelung von Wasserstoffgas wahr, die derjenigen sehr nahe kam, welche durch Oxydirung des Kalium in reinem Wasser bewirkt wurde; und das Product der Verbrennung des Kalium in Ammoniakgas war, ausser Wasserstoffgas und Kali, auch eine Verbindung der Basen des Ammoniaks und des Kali in fester Gestalt. Wie ist aber diese Entwickelung von Wasserstoffgas zu erklären? War sie eine Wirkung der Zerlegung des Ammoniaks, so dass sich Stickstoff mit einer geringern Menge [451] Wasserstoff in der Kalibasis condensirte? Allein *Davy* erhielt aus der erhitzten Masse die beiden Stoffe in dem nämlichen Verhältnisse, welches sie im Ammoniak haben. *Davy* zog aus seinen Versuchen die Folgerung, der Stickstoff sei in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden, und ich vermag nicht einzusehen, wie die sonst ziemlich genauen Analysen des Ammoniakgas mit diesem Sauerstoffgehalte auf andere Weise bestehen können. [15])

XVIII. Kalkerde.

Ich habe bei der Beschreibung meiner frühern zerlegenden Versuche mit den Alkalien (*Annalen*, 1810. St. 11) gezeigt, dass bei diesen Zerlegungen die Quantität der Wirkung durchaus auf der Quantität der entladenen Elektricität beruht, und die zweckmässigste Anordnung der Geräthschaften angegeben. Bei der Zersetzung der alkalischen Erden findet ein ganz anderes Verhalten statt. Die Auflösungen in Wasser können nie so concentrirt sein, als die der Alkalien; die Menge der Erden, welche jeden Augenblick innerhalb des Wirkungskreises der Batterie gelangt, ist daher gegen die Menge des Wassers nur sehr gering, und der grösste Theil der Kraft der Batterie ist daher auf letzteres gerichtet. Statt dass man also bei der Analyse des Kali oder des Natron genöthigt ist, um die Intensität der Entladung zu vermindern, die Oberfläche des Quecksilbers zu vergrössern, muss man bei den Erden sie im Gegentheile [452] einschränken, um die Intensität der Wirkung zu vermehren, da nur so viel von

derselben, als bei der Zerlegung des Wassers übrig bleibt, auf die Mischung der Erden einzuwirken vermag. Aus diesem Grunde vermehrt ein sehr geringer Zusatz von Salzsäure die Zerlegung derselben, indess bei reichlicherem Hinzumischen von Säure die Batterie ihre Kraft unnützer Weise auf das Zerlegen des Salzes in Erde und Säure verzehren und die Mischung der Erde unverändert lassen würde. Man übersieht hieraus auch, warum die eigentlichen Erden sich durch die elektrische Säule durchaus nicht wollen zerlegen lassen. Sobald sich das erste kräftige Einwirken der Batterie vermindert, wirkt sie nur sehr wenig auf die Erden und zersetzt nur das Wasser.

Die Zerlegung der Kalkerde bewirkte ich in einem kleinen gläsernen Schälchen, in das ich Quecksilber und darüber einen dünnen Brei aus frisch gelöschtem Kalk goss. Ein Eisendraht verband das Quecksilber mit dem —Pole der Säule, und von dem +Pole derselben wurde ein Platindraht in die Kalkmasse hinein geleitet. War die Masse zu dick, so hob das sich bildende Gas sie in die Höhe, und sie hörte auf, den Leiter zu berühren.

Das Amalgam der Kalkbasis ist, seinem äussern Ansehen nach, von dem reinen Quecksilber nicht verschieden; allein es fliesst nur mit Mühe, und ist zähe wie ein Platin-Amalgam. An der [453] Luft schwärzt es sich augenblicklich und wird mit einer dicken Kruste überzogen. Ist es gesättigt, so erstarrt das Ganze nach einiger Zeit zu einer schwarzen und lockern Masse, aus welcher sich einige Quecksilberperlen herausdrücken lassen; was übrig bleibt, ist eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit Kalkerde, hat Aehnlichkeit mit der braunen Kruste, die sich auf dem, was nach der Destillation des Kalium-Amalgams rückständig bleibt, bildet, und die Kalkerde löst sich daraus in Wasser, ohne irgend eine Spur von fernerer Oxydirung, auf, wobei das Oxydul übrig bleibt. Dass sich in diesen Versuchen das Quecksilber zugleich mit der Kalk- und der Kalibasis oxydirt, ist unerwartet, und wird offenbar dadurch veranlasst, dass die neugebildete oxydirte Basis eines Körpers bedarf, mit dem sie sich verbinden kann, und dieser ist, da es hier an Wasser fehlt, das Quecksilberoxydul, welches sich dagegen nicht bildet, wenn die Basis in Wasser oxydirt wird.

Destillirt man das Kalkbasis-Amalgam in einem kleinen, mit Wasserstoffgas angefüllten Apparate, so bleibt nach dunklem Glühen ein silberglänzendes Metall zurück, welches nach dem Erkalten sehr spröde ist, und viel Quecksilber enthält. Dieses Metall schwärzt sich nicht an der Luft, sondern überzieht sich

mit einer weissen Kruste von ätzendem Kalk, die zuletzt in ihrem Mittelpunkte eine Quecksilberperle übrig behält. Wirft man das Amalgam in Wasser, so entsteht Kalkerde, [454] unter Entwickelung eines geruchlosen Wasserstoffgas. Tröpfelt man Salzsäure oder Salmiak in das Wasser, so vermehrt sich die Gasentwickelung und das Wasserstoffgas nimmt einen starken unangenehmen Geruch an, wie wenn Eisen oder Zink in Salzsäure aufgelöst werden. Ich habe beim Wasserstoffgas keinen Geruch bemerkt, auch wenn es sich mit grösster Heftigkeit aus dem destillirten Kalkbasis-Amalgam entwickelte; die Säure muss also bei der Entstehung des Geruchs mitwirken; wie aber? Anzunehmen, dass die Kalkbasis sich im Wasserstoffgas auflöse, scheint zur Erklärung nicht hinlänglich, denn es müsste der Geruch dann, ohne Zuthun der Säure, merklicher sein. — Hat sich das Wasser mit der Kalkerde gesättigt, so wird die Gasentwickelung beinahe ganz unterbrochen, bis anderes Wasser hinzukommt.

Die Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Kalks sind noch unzuverlässiger, als die, welche ich bei den feuerbeständigen Alkalien angeführt habe, und zwar aus demselben Grunde, weil ich immer nur von der Basis sehr geringe Mengen zu behandeln hatte.

1) Ein Amalgam von Kalkbasis, welches 58,2 g wog, verlor im Wasser 0,06 g an Gewicht. Die Auflösung wurde durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen; der Niederschlag bestand aus 0.145 g kohlensaurer Kalkerde. Also sind in 100 Th. kohlensaurem Kalke 56,4 Th. Kalkerde enthalten: jenen 0,145 g entsprechen daher 0,0818 Th. reiner Kalk, und dieser [455] besteht, diesem Versuche zu Folge, aus 73½ Proc. Basis und 26½ Proc. Sauerstoff.

2) Ein Amalgam von 53,535 g trat dem Wasser 0,037 g Basis ab, und aus diesem Wasser erhielt ich mit kohlensaurem Ammoniak 0,09 kohlensaure Kalkerde. Dieses giebt für die Kalkerde 73 Th. Basis und 27 Th. Sauerstoff.

3) Ein Amalgam von 56,65 g (zur Vertreibung aller möglichen Feuchtigkeit war es in einem luftdichten Gefässe erhitzt und dann eilig durch einen Haarröhrentrichter durchgeseiht worden) überliess an das Wasser 0,0435 Kalkbasis. Das Kalkwasser wurde durch Schwefelsäure gesättigt, und in einem gewogenen goldenen Tiegel zum Trockenen abgedunstet und geglüht. Es gab 0,148 g Gyps, worin 0,0622 g Kieselerde ent-

halten sind. Nach diesem Versuche besteht die Kalkerde aus 70 Th. Basis und 30 Th. Sauerstoff.

Berechnungen, nach dem nämlichen Princip wie für die Zusammensetzung der Alkalien geführt, geben für die Mischung der Kalkerde ein Resultat, das sich von dem Resultate dieser Versuche ebenfalls nur unbedeutend entfernt. Wir haben gesehen*), dass wasserfreier Gyps zusammengesetzt ist aus ungefähr 58 Th. Schwefelsäure und 42 Th. Kalkerde, oder dass 100 Th. Schwefelsäure 72,41 Th. Kalkerde sättigen. Enthalten diese nun an Sauerstoff 20,29 Th., so geben sie für 100 Th. Kalkerde 28 Th. Sauerstoff.

[456] Um für die Kalkerde die Berechnung auch nach dem salzsauren Salze zu führen, analysirte ich den *salzsauren Kalk*.

a) 10 g kohlensaurer Kalk wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salzsäure aufgelöst, abgedunstet und auch im Kolben geglüht bis zum Schmelzen. Das geschmolzene Salz wog 10,96 g. In 10 g kohlensaurem Kalke sind 5,64 g Kalk enthalten; also müssen 100 Th. geschmolzener salzsaurer Kalk aus 48,54 Th. Säure und 51,46 Th. Kalkerde zusammengesetzt sein.

b) 3,01 g in einem Platintiegel geschmolzener salzsaurer Kalk wurden in Wasser aufgelöst. Die Auflösung war nicht völlig klar, wurde es aber durch einen einzigen kleinen Tropfen sehr schwacher Salpetersäure. Der Niederschlag durch salpetersaures Silber bestand aus 7,75 g geschmolzenem Hornsilber. Diesen entsprechen 1,448 g Salzsäure; und demnach besteht der salzsaure Kalk aus 48,1 Th. Salzsäure und 51,9 Th. Kalkerde.

Dieses stimmt mit dem Vorigen ziemlich überein; denn aus den bei der Analyse des Salmiaks angeführten Versuchen weiss man, mit welcher Kraft der salzsaure Kalk das Wasser an sich hält, und darin möchte die Ursache des im vorigen Versuche gefundenen grösseren Gehalts an Salzsäure liegen. Ich sehe also den Präcipitationsversuch für den zuverlässigsten an, und diesem nach besteht der *salzsaure Kalk* aus

Salzsäure	48,1	100,0
Kalkerde	51,9	107,9
	100,0	207,9

Prüft man dies Resultat durch die Berechnung, nach der

*) *Annal.* im vor. Stücke, III. A. *Schwefelsäure.* [S. 11 dieser Ausgabe.]

Menge Baryt und Kalkerde, wodurch 100 Th. Schwefelsäure, und der Menge Baryt, wodurch 100 Th. Salzsäure gesättigt werden, so verhält sich [457] 194 : 72,41 = 288,6 : 107,72. Hier ist also die Berechnung mit der Analyse in ziemlich genauer Uebereinstimmung.

Wenn nun in diesen 107,9 Th. Kalkerde 30,49 Th. Sauerstoff enthalten sind, so enthält die Kalkerde 28,267 Procent Sauerstoff. Dieses alles richtig angenommen, giebt also für die *Kalkerde*

Basis	71,733	100,00
Sauerstoff	28,267	39,40
	100,000	139,40

XIX. Baryt. Salzsäure.

Da die vorstehenden Versuche mit den Resultaten der Berechnung ziemlich gut übereinstimmen, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass hinfort blosse Berechnungen hinreichend sind, wenn sie sich nur auf das Resultat richtiger Versuche stützen. So z. B. bei dem *Baryt*, dessen Mischung sich ziemlich leicht berechnen lässt. Denn wenn 100 Th. Schwefelsäure in 194 Th. Baryt 20,29 Th. Sauerstoff voraussetzen, so besteht der Baryt aus 10,46 Th. Sauerstoff und 89,54 Th. Basis; oder wenn 100 Th. Salzsäure in 288,4 Th. Baryt 30,49 Th. Sauerstoff voraussetzen, so muss der Baryt aus 10,575 Th. Sauerstoff und 89,435 Th. Basis bestehen. Die Verschiedenheit dieser beiden Resultate zeigt, dass die Analysen noch nicht zu der gehörigen Vollkommenheit gelangt sind; doch lässt es sich hoffen, dass künftig auch diese leichter zu erreichen sein wird. Bei der Menge analytischer Versuche, deren ich mich, um einige zusammenhängende [458] Resultate zu gewinnen, habe bedienen müssen, wird sich niemand wundern, wenn es mir nicht gelungen sein sollte, die rechte Ziffer überall gleich genau anzugeben.

Sollten nicht die gegebenen Verhältnisse, die wir im Vorhergehenden ganze Reihen von Zusammensetzungen haben bestimmen sehen, zwischen den nämlichen Körpern immer anzutreffen sein, auch in vielfach zusammengesetzten Mischungen und in Materien von verschiedener Natur? Ich vermuthe, diese Frage werde nach mehrmals wiederholten Versuchen bejaht werden, obschon partielle Ausnahmen stattfinden, wie wir bei der Analyse sowohl des basischen als des neutralen schwefelsauren Eisen-

oxyds schon gesehen haben, wo die ursprünglichen Verbindungsverhältnisse des Schwefels und des Eisens durch die des Sauerstoffs und des Eisens eine Veränderung erlitten, deren Ursache ich daselbst anzugeben bemüht gewesen bin. Es ist überdies mehr als wahrscheinlich, dass, wenn z. B. 100 Th. Salzsäure in den durch sie gebildeten Salzen stets eine Menge von Sauerstoff von 30,75 Th. bestimmen, sie dieses auch in allen andern Verbindungen thun, in welchen die Salzsäure in bestimmter Menge eingeht; so dass 100 Th. Salzsäure einerlei Mengen Sauerstoff aufnehmen im oxygenirt-salzsauren Gas, in dem mit getrocknetem salzsauren Gas chemisch verbundenen Wasser, in dem Alkohol, mit welchem sie Aether bildet, in allen animalischen Stoffen, [459] mit denen sie eigenthümliche bestimmte Mischungen darstellen kann, u. s. f. Was das oxygenirt-salzsaure Gas betrifft, so weiss man schon lange, dass es mit Metallen bei einer niedrigen Temperatur völlig zu einem Salze condensirt wird, in welchem das Metall im Minimum oxydirt ist; so wie es auch nun aus *Davy*'s trefflichen Versuchen bekannt ist, dass das am besten getrocknete salzsaure Gas eine bestimmte Menge Wasser enthält, welches, wenn das salzsaure Gas mit Kalibasis [16]) behandelt wird, so viel Kali erzeugt, dass dadurch die Salzsäure gesättigt wird. Wir nehmen also mit gutem Grunde an, dass in der oxygenirten Salzsäure, gerade wie in den Salzen, neben 100 Th. Salzsäure 30,75 Th. Sauerstoff zugegen sind, und demnach besteht das *oxygenirt-salzsaure Gas* aus [17])

Salzsäure	76,63	100,00
Sauerstoff	23,37	30,49
	100,00	130,49.

Und wenn Wasser nach der Mittelzahl 12 Procent Wasserstoff enthält, so nehmen 100 Th. trockene Salzsäure 34,54 Th. Wasser auf, oder 100 Th. *salzsaures Gas* enthalten Wasser zu etwas mehr als $\frac{1}{4}$.

XX. Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff und Schwefel.

Da *Biot* und *Arago* durch Wägung des Sauerstoffgas und des Wasserstoffgas die Mischung [460] des Wassers zu 11,7 Wasserstoff und 83,3 Sauerstoff festgesetzt haben, schien es mir nöthig, diese von den bisher angenommenen Zahlen abweichende An-

gabe durch Versuche zu prüfen. Reichen gleich die Versuche, die ich bisher habe anstellen können, nicht so ganz hierzu aus, wie ich anfangs hoffte, so werde ich sie doch anführen, da das Resultat derselben sich in der Hauptsache doch nur wenig von dem wahren Verhältnisse entfernen kann.

Ich bediente mich zu denselben destillirten Zinks, den ich in Schwefelsäure oder in Salzsäure auflöste, wobei ich das Wasserstoffgas durch eine mit salzsaurer Kalkerde angefüllte Röhre leitete, und den Gewichtsverlust des Apparates bemerkte. Es ist mir indess nicht gelungen, den destillirten Zink von Schwefel und von Blei völlig befreit zu erhalten; und auch der Gewichtsverlust war in mehreren Versuchen nicht ganz übereinstimmend.

a) 10 g destillirter Zink wurden in Salpetersäure aufgelöst, und in einem gewogenen Platintiegel abgedampft und geglüht; der Rückstand bestand aus 12,44 g graulichem Zinkoxyd.

b) 10 g desselben Zinks, in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salpetersäure aufgelöst, zum Trockenen abgedunstet und geglüht, gaben 12,44 g Zinkoxyd. Das *Zinkoxyd* also, wenn man auf die geringe Unreinigkeit des hier gebrauchten Zinks keine Rücksicht nimmt, besteht aus

[461]	Zink	80,39	100
	Sauerstoff	19,61	24,4
		100,00	124,4

c) 20 g vom nämlichen Zinke wurden in Schwefelsäure aufgelöst; der Apparat verlor 0,65 an Gewicht.

d) Beim Wiederholen dieses Versuchs verlor der Apparat 0,62 g.

e) Und als ich ihn mit verdünnter Salzsäure wiederholte, 0,68 g.

Dem Versuche c) zu Folge entsprechen einander 48,8 Th. Sauerstoff und 6,5 Th. Wasserstoff, und das Wasser besteht aus 11,754 Th. Wasserstoff, nebst 88,246 Th. Sauerstoff. Beim Versuche e) hingegen, nach welchem 48,8 Sauerstoff mit 6,8 Wasserstoff verbunden waren, erhalten wir die Mischung desselben aus 12,23 Th. Wasserstoff und 88,77 Th. Sauerstoff bestehend. Da der erstere dieser Versuche mit *Biot*'s und *Arago*'s Wägungsversuch am besten übereinstimmt, so werde ich denselben hier für den zuverlässigsten ansehen. Das Wasser ist also nicht, wie man allgemein angenommen hatte, aus 15 Th. Wasserstoff und 85 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, sondern besteht aus[18])

Wasserstoff	11,754	100,00	13,32
Sauerstoff	88,246	750,77	100,00
	100,000	850,77	113,32

Ich hatte in dem *Schwefelwasserstoffgas* den Schwefelgehalt bei Gelegenheit einer Analyse [462] dieses Gas, durch Berechnung nach weniger sichern Datis, zu 94,2 gegen 5,8 Th. Wasserstoff gefunden; nach den in dieser Abhandlung aufgestellten Verhältnissen berichtigt, gab die Berechnung 93,06 Th. Schwefel gegen 6,94 Th. Wasserstoff. Um dieses Resultat zu prüfen, löste ich 5 g Schwefeleisen im Minimum (welches ich durch Glühen künstlichen Schwefeleisens im *Maximum* in einer gläsernen Retorte erhalten hatte) in Salzsäure auf, und leitete das entweichende Gas durch kaustisches Kali. Das Gas wurde völlig eingesogen, ohne die kleinste Menge Wasserstoffgas übrig zu lassen. Als die Auflösung filtrirt war, fand ich 0,28 g Schwefel rückständig.

Fünf andere Gramm des nämlichen Schwefeleisens wurden in rothes Eisenoxyd verwandelt und gaben davon 4,3 g, welchen 2,98 g Eisen entsprechen. Dieses Schwefeleisen enthielt also 2,02 g Schwefel, von denen 1,74 g zur Bildung des Schwefelwasserstoffgas verwendet worden waren. Also entsprechen 100 Theilen des aufgelösten Eisens (wenn anders der überschüssige unaufgelöste Schwefel als rein und von Wasserstoff und Wasser frei, nach einer Trocknung, bei welcher man jede Verflüchtigung desselben vermieden hatte, anzusehen wäre) 58,4 Th. Schwefel, d. h., mit Ausnahme eines geringen Bruchs, die nämliche Menge, welche 100 Th. Eisen im *Minimum* voraussetzen. Dieser Versuch beweist also, [463] dass die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche jede 100 Th. Eisen sättigen, sich zu einander ebenso verhalten, wie die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche jede 100 Th. Wasserstoff sättigen. Nehmen nun aber 100 Th. Eisen 29,5 Th. Sauerstoff auf, und bestätigt es sich, dass im Wasser 11,754 Th. Wasserstoff und 88,246 Th. Sauerstoff enthalten sind, so setzen jene 29,5 Th. Sauerstoff voraus, dass durch 100 Th. Eisen 3,929 Th. Wasserstoff entbunden werden, die das mit dem Eisen im Minimum verbundene Quantum Schwefel aufnehmen, welches nach den zuvor angeführten Versuchen 58,75 bis 59 Th. auf 100 Th. ausmacht. Nun aber sind 3,929 : 59 = 100 : 1501,54. Also müssen 100 Th. Wasserstoff 1501,54 Th. Schwefel aufnehmen, welches das Doppelte der Menge des Sauerstoffs ist, die wir für 100 Th. Wasser-

stoff voraussetzen. Hiernach bestände das *Schwefelwasserstoffgas* aus 6,241 Th. Wasserstoff und 93,756 Th. Schwefel.

Diese durch Rechnung bestimmbaren Verhältnisse müssen sich auf jede Weise umkehren lassen, wenn sie von irgend einem Werthe sein sollen. Die Menge der Analysen ist noch zu gering, und sie müssen nach mehreren Seiten gerichtet werden, um hinlängliche Gelegenheit für genauere Prüfung darzubieten. Doch will ich aus den in dieser Abhandlung aufgestellten Analysen ein Beispiel anführen.

[**464**] Eisen und Wasserstoff, wenn jedes derselben 100 Schwefel sättigen, müssen sich zu einander verhalten wie Eisen und Wasserstoff, wenn sie jedes 100 Th. Sauerstoff sättigen. — Nach den Bestimmungen, die ich weiter oben gegeben habe, werden 100 Th. Schwefel durch 170,2 Th. Eisen gesättigt, und durch 6,66 Th. Wasserstoff; und 100 Th. Sauerstoff, die mit Eisen im *Maximum* gesättigt sind (Eisenoxydul), nehmen 339 Th. Eisen auf. Nun sind 170,2 : 6,66 = 339 : 13,265. Hiernach würden also 100 Th. Sauerstoff 13,265 Th. Wasserstoff aufnehmen. Nach dem Resultate des oben erzählten Versuchs (11,751 Wasserstoff gegen 88,246 Sauerstoff) werden 100 Th. Sauerstoff durch 13,32 Th. Wasserstoff gesättigt.

Diese Rechnungen können indess auch dann übereinstimmen, wenn das Zahlverhältniss der Zusammensetzungen nicht richtig angegeben wäre; wenn nämlich die Fehler einen für mehrere Analysen gemeinsamen Ursprung hätten. Ich will daher diese Berechnung der Mischungen des Wassers und des Wasserstoffgas zwar als Beweis für die Wahrheit der von mir aufgestellten Naturgesetze anführen, doch ohne deswegen die Unfehlbarkeit dieser Angaben (selbst bis auf ein ganzes Procent oder vielleicht mehr) zu behaupten.

Es wird künftig interessant sein, zu bemerken, in wiefern die Ideen des verdienstvollen *Davy* über die Zusammensetzung des Stickstoffs, und [**465**] die vielen Oxydationsgrade der reinen Basis desselben, mit diesen Naturgesetzen übereinstimmen werden.

XXI. Spätere Zugabe, die organischen Körper betreffend.

Aus der Handschrift des Verfassers.

Ich habe in dieser Abhandlung die Vermuthung geäussert, gewisse Körper möchten wohl niedrigerer Oxydationsgrade fähig

sein, als die, welche wir bisher für Verbindungen mit Sauerstoff im Minimum angesehen haben, z. B. Schwefel und Eisen. Was besonders letztere betrifft, habe ich oben S. 323*) die Vermuthung geäussert, das Eisen möge sich wohl in den organisirten Körpern in einem solchen geringern Oxydationsgrade finden. Die Producte der organischen Natur wollen sich, dem ersten Anschein nach, nicht in die Gesetze fügen, auf die ich in der Zusammensetzung der unorganisirten Körper geführt worden bin: es war daher meine Absicht, in einer folgenden Abhandlung die Revision der organischen Stoffe vorzunehmen, und dabei mit den einfachsten, d. h. mit Oelen und vegetabilischen Säuren, den Anfang zu machen. Je mehr ich mich aber mit diesen Versuchen beschäftigt habe, desto mehr bin ich [466] überzeugt worden, dass die Data aus der Chemie für unorganische Körper noch nicht zahlreich und, mit sehr wenigen Ausnahmen, noch nicht genau genug sind. Ich werde daher in dem Folgenden nur zeigen, wie man durch Untersuchungen der unorganischen Natur allmählich zu den Resultaten gelangen kann, die bei der organisirten zu erwarten sind.

Wir wollen von dem, weiter oben vermutheten, geringeren Oxydationsgrade des *Schwefels* ausgehen, und ihn durch Berechnung, vermöge der Analyse des Schwefelwasserstoffs, nach Analogie der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff zu bestimmen suchen, wobei wir also zuerst diese näher betrachten müssen.

1) *Kohlenstoff und Sauerstoff*. Es wiegen 100 Cub. Zoll kohlensaures Gas, nach *Allen*'s und *Pepys*' Angabe, 47,26 Gran, und 100 Cub. Z. Sauerstoffgas wiegen 33,82 Gran, und nehmen genau denselben Raum ein, wie 47,26 Gran kohlensaures Gas. Diese sind also aus 33,82 Th. Sauerstoff und 13,44 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt. — 100 Th. Kohlensäure bestehen, nach *Allen*'s und *Pepys*' directen Versuchen, aus 28,48 Th. Kohlenstoff (Graphit) und, zu Folge der Wägung, aus

Kohlenstoff	28,437	100,000
Sauerstoff	71,563	251,636
	100,000	351,636

100 Cub. Z. gasförmiges Kohlenstoffoxyd condensiren, nach *Gay-Lussac*'s Versuchen, 50 Cub. Z. Sauerstoffgas, und geben 100 Cub. Z. kohlensaures Gas. Verwandelt man dieses in Gewicht, so hat man in [467] dem *gasförmigen Kohlenstoffoxyde*

*) (S. 47 dieser Ausgabe).

eine Verbindung aus Kohle mit halb so viel Sauerstoff, wie im kohlensauren Gas, und es besteht aus

Kohlenstoff	44,283	100,010
Sauerstoff	55,717	125,818
	100,000	225,818

2) *Kohlenstoff und Wasserstoff*. *Thomson* giebt in seiner Analyse des verbrennlichen Gas, welches sich während der Destillation von Torf bildet*), an, dass 100 Cub. Z. Kohlenwasserstoffgas mit 200 Cub. Z. Sauerstoffgas völlig detoniren und 100 Cub. Z. Kohlensäure geben. Sie enthalten also 13,44 g Kohlenstoff und so viel Wasserstoff, als wodurch 33,82 g (= 100 Cub. Z.) Sauerstoff gesättigt werden, welches, zu Folge der Versuche nach XIX., 4,505 g Wasserstoff ist. Hieraus erhält man für 100 Th. Kohlenwasserstoff

Kohlenstoff	74,896	298,335
Wasserstoff	25,104	100,000
	100,000	398,335

An der nämlichen Stelle sagt *Thomson*, dass 100 Cub. Z. ölbildendes Gas zu ihrer Verbrennung 300 Cub. Z. Sauerstoffgas erfordern und 200 Cub. Z. kohlensaures Gas geben. 100 Th. Wasserstoff sind also hier mit der doppelten Menge Kohlenstoff verbunden, und dieses Gas ist zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	100,0000	596,67
Wasserstoff	16,7597	100,00
		696,67

Es nehmen also 100 Th. Kohlenstoff im Minimum 16,76 Th. Wasserstoff und 125,818 Th. Sauerstoff auf. Nun aber lehrt die Analyse des Schwefelwasserstoffs, dass 100 Th. Schwefel sich mit 6,66 Th. Wasserstoff verbinden, und es [468] verhält sich 16,7597 : 125,818 = 6,66 : 49,997. Diesem zu Folge müsste also der Schwefel in seinem niedrigsten Oxydationsgrade gerade 50 Th. Sauerstoff gegen 100 Th. Schwefel enthalten. Und dieses ist genau die Hälfte von der Menge Sauerstoff, welche, meinen neuesten Untersuchungen zu Folge, mit 100 Th. Schwefel die schweflige Säure bildet**). Ein solches *Schwefeloxyd* kennen

*) *Gilbert's Annalen*, *N. F.* B. 4. S. 407.
**) Um sogenannte Normalanalysen zur Grundlage für die Be-

wir nicht, es sei denn in der von *Thomson* entdeckten schwefelhaltigen Salzsäure vorhanden[19]). Ich habe die Versuche sorgfältig erwogen, welche *Thomson*, *Berthollet* und *Bucholz* mit diesem Körper angestellt haben, und sie scheinen mir übereinstimmend weder oxygenirte Salzsäure, noch schweflige Säure in ihm zu erkennen zu geben. Es lässt sich also nur annehmen, aller Schwefel sei mit dem Sauerstoffe vereinigt, dieser neue Körper sei also nichts anders als eine Verbindung der Salzsäure mit Schwefeloxyd. Vermengt man ihn mit Wasser, so folgt die Salzsäure einer nähern Verwandtschaft, und das abgesonderte Schwefeloxyd [**469**] erleidet eine Zerlegung in Schwefel und schweflige Säure, der Zerlegung des Kupferoxyduls ähnlich, wenn man es mit verschiedenen Säuren behandelt.

Berthollet der jüngere verband mit 30 g Schwefel so viel oxygenirt-salzsaures Gas, als sie zu condensiren vermochten, und erhielt 91,15 g dieser Verbindung. Es hatten also 100 Th. Schwefel 204 Th. oxygenirte Salzsäure aufgenommen, in denen, den Berechnungen unter XIX. zu Folge, 47,67 Th. Sauerstoff zugegen waren; und dieses ist beinahe die Hälfte des in der schwefligen Säure befindlichen Sauerstoffs.

Bucholz und *Gehlen* bemühten sich, die schwefelhaltige Säure mit Schwefel zu sättigen, und brauchten auf 100 Th. Schwefel 111 Th. oxygenirte Salzsäure. Dies ist beinahe halb so viel dieser Säure, als *Berthollet* mit dem Schwefel verbunden hatte, und man sieht also hier eine Verbindung des Schwefels mit nur der Hälfte des Sauerstoffs, den der Schwefel in dem *Berthollet*'schen Versuche aufnahm. Nehmen wir nun an, bei diesen Versuchen, bei deren ersten man die grösste mögliche Menge Sauerstoff, bei deren zweiten man die grösste Portion Schwefel in die Verbindung zu bringen gesucht hatte, sei in beiden irgend eine kleine Unrichtigkeit bei der Sättigung oder der Wägung vorgefallen, und es hätten so z. B. im *Berthollet*'schen Versuche 100 Th. Schwefel in der That 214 Th. oxygenirte Salzsäure [**470**] (statt 204 Th.), in dem *Bucholz*'schen Versuche dagegen 100 Th. Schwefel 107 Th. dieser Säure (statt

---

rechnungen zu erhalten, habe ich die in gegenwärtiger Abhandlung angeführten Versuche verschiedentlich wiederholt, und dabei die *Schwefelsäure* aus beinahe genau 40 Th. Schwefel und 60 Th. Sauerstoff, so wie *schweflige Säure* aus gleichen Theilen Sauerstoff und Schwefel zusammengesetzt gefunden. Ich werde diese Versuche ehestens, ihrem ganzen Verlaufe nach, bekannt machen.

111 Th. aufgenommen, so würden wir hier zwei Verbindungen haben, von denen die letztere ein salzsaures Schwefeloxydul, die erstere ein salzsaures Schwefeloxyd wäre, worin der Schwefel mit der doppelten Menge Sauerstoff und Säure als in jenem vereinigt wäre, dem ähnlich, was wir bei den Metallsalzen schon gesehen haben. Diese Art von Verbindung gleicht in diesem Falle einer völlig gesättigten Vereinigung der arsenigten Säure oder des Chromoxyds mit Salzsäure; sie ist keineswegs neutral, wie ein Salz, sie hat aber damit analoge Zusammensetzung. Ist diese Ansicht richtig, so ist der niedrigste Oxydationsgrad des Schwefels, wie man ihn in *Bucholz*'s Versuch findet, 100 Th. Schwefel gegen 25 Th. Sauerstoff, und die folgenden Oxydationsgrade sind Multipla durch 2, 4, 6, mit Uebergehung der ungeraden Zahlen 3 und 5. Ich erinnere hierbei ausdrücklich, dass ich die Resultate dieses Raisonnements durchaus nur als Veranlassung zu weitern Forschungen will angesehen haben. und für diese werden solche Mischungsverhältnisse, die niemals selbständig und ohne Hinzukunft eines andern Körpers existiren, gewiss nicht die am wenigsten wichtigen sein.

Vielleicht werden nur durch Verbindungen dieser Art Multipla nach $1\frac{1}{2}$ veranlasst, so dass diese immer einen niedrigeren Oxydationsgrad voraussetzen, [471] von welchem sie Multipla nach 6 oder 12 sind. Und dann liesse sich vielleicht künftig beweisen, dass diese Gradationen immer Steigerungen mit geraden Zahlen, mit 2, 4, 6, 8 und vielleicht darüber sind. Nehmen wir einen vegetabilischen Körper zum Beispiel, so finden wir in demselben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den letztern aber in so geringem Verhältnisse, dass es selten dem niedrigsten bekannten Oxydationsgrade eines der beiden andern entspricht; sie müssen also noch geringerer Oxydationsgrade fähig sein. Dieses giebt uns z. B. Veranlassung, zu untersuchen, ob etwa gasförmiges Kohlenstoffoxyd und Kohlensäure nicht, was den Sauerstoff betrifft, nur Multipla des niedrigsten Oxydationsgrades nach 2 und 4 sind, so dass, bei diesem untersten Grade, 100 Th. Kohlenstoff mit 62,9 Th. Sauerstoff verbunden wären. Eben so lässt sich aus den gefundenen Verhältnissen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff erwarten, dass sich 100 Th. Wasserstoff im Minimum durch 74,584 Th. Kohlenstoff werden sättigen lassen, und die beobachteten Verhältnisse Multipla nach 4 und 8 sind. Wir vermissen also bei diesen Zusammensetzungen, ausser dem niedrigsten Verbindungsgrade, noch die Multipla durch 2 und 6, die wir in der Mischung organisirter Körper zu suchen

veranlasst sind. Ich habe mit der elektrischen Säule verschiedentlich versucht, das brennbare Radikal der Gewächssäuren von dem Sauerstoffe zu scheiden, es hat aber nie gelingen wollen. [472] Ich wurde auf diese Versuche gebracht durch die Reduction des Ammoniaks, von dessen Basis ich damals glaubte, sie sei aus Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt, und verhalte sich so zu den Metallen, wie sich das zusammengesetzte brennbare Radikal der Gewächssäuren zu dem Schwefel oder dem Phosphor verhalten werde. Vielleicht sind sie alle Verbindungen, die für sich nicht existiren können. Vermuthlich ist auch der Wasserstoff niedrigerer Oxydationsgrade, als im Wasser, fähig, die dann Divisionen mit 8, 6, 4 oder 2 entsprechen müssen. Tritt bei der Zerlegung solcher Körper der Fall ein, dass z. B. Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem Sauerstoffe nach Verhältnissen zusammen sind, welche mit den eigentlich zu erwartenden Zahlen nicht übereinstimmen, so versuche man, den Sauerstoff unter beide zu vertheilen; und gelangt man auf diese Art zu den vermutheten Verhältnissen, so ist es erlaubt, den Körper als aus zwei Oxyden zusammengesetzt zu betrachten. Ich erinnere hier nur an das Beispiel des basischen schwefelsauren Eisenoxyds, welches bei der regelmässigsten Zusammensetzung auf 100 Th. Eisen 22 Th. Schwefel hat; eine Zahl, von der die Menge Schwefel, welche das Eisen ursprünglich aufnimmt, kein Multiplum nach ganzen Zahlen ist. Wir werden aus diesen und andern Umständen immer mehr einsehen lernen, wie die Natur, bei so grosser Einfachheit, dennoch so erstaunlich mannigfaltig sein kann.

---

[161] Seitdem wir die Möglichkeit eintreten sehen, die chemischen Zusammensetzungen der Körper zu berechnen, wird es höchst nöthig, dass wir suchen müssen, die Analysen so zu vervollkommnen, dass sie uns sichere Data für diese Berechnungen geben. Hätten wir fürs erste auch nur zwei oder drei solche vollkommen richtige Analysen, so würden sie schon ein grosser Gewinn für die Wissenschaft sein, da sie uns als Prüfungsmittel für ferner anzustellende Versuche dienen könnten.

Ich habe in meiner Abhandlung über diesen Gegenstand eine grosse Menge Analysen beschrieben, deren Genauigkeit vielleicht grösser ist, als [162] die der Versuche meiner Vorgänger, aber

doch noch immer nicht die Vollkommenheit erreichte, dass sie stets Resultate gäben, welche mit der Rechnung übereinstimmen. Um ein weiteres Feld durcheilen zu können, hatte ich mich begnügt, die Versuche so weit zu führen, dass die Naturgesetze, die ich aufzuspüren suchte, daraus auf eine deutliche Art hervorgingen. In der Anwendung dieser Gesetze auf neue Gegenstände fand ich indess immer mehr, wie nöthig es war, sich absolut richtigen Analysen zu nähern, um auf sie die Berechnung gründen zu können. Ich entschloss mich daher, einige meiner vorigen Analysen auf eine solche Art zu wiederholen, dass ich die Resultate davon *Normal-Analysen* nennen könnte. Die mannigfaltigen Umstände aber, welche sich der völligen Genauigkeit einer Analyse widersetzen, sind selten ganz übersteiglich; ich wage daher noch keinen einzigen dieser meiner neuen sorgfältigen Versuche als eine *Normal-Analyse* zu betrachten.

Die Bemerkung, auf welche mich meine Analysen geführt hatten, dass in den schwefelsauren und schwefligsauren Salzen die Säure stets 2 oder 3 [**163**] mal so viel Sauerstoff als die Basis des Salzes enthält, veranlasste mich, zu untersuchen, ob etwas Aehnliches nicht auch bei den übrigen Salzen stattfinde. Die Resultate meiner Untersuchung bestätigten dieses, und so hat sich mir ein Gesetz ergeben, welches ich, wie die Versuche es mit sich bringen, in dem, was hier folgt, theils durch die Versuche beweisen, theils als feststehend auf sie anwenden werde. Dieses Gesetz ist folgendes:

In den neutralen Salzen ist die Menge des Sauerstoffs, welchen die Säure enthält, ein Vielfaches der Menge des Sauerstoffs in der Basis nach einer ganzen Zahl. Diese Regel lässt sich ein wenig allgemeiner und, wie ich glaube, nicht minder richtig folgendermaassen ausdrücken: *Wenn zwei oxydirte Körper einander sättigen, so enthalten sie stets den Sauerstoff nach solchem Verhältnisse, dass die Menge desselben in dem Körper, welcher in der Kette der electrischen Säule zum positiven Pole hingeht, ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von der Sauerstoffmenge in dem andern Körper ist, der zum negativen Pole hinstrebt*[20].

I. Berichtigung der Analyse des salzsauren Silbers, und einiger andern davon abhängenden Analysen.

Dass meine Bestimmung der Bestandtheile des salzsauren Silbers richtiger als die meiner Vorgänger ist, hoffe ich durch

das bessere Zusammenstimmen [164] aller meiner ältern Versuche bewiesen zu haben. Da sie sich aber auf mehrere Analysen gründen, deren völlige Richtigkeit nicht zu erreichen war, so hegte ich noch immer Zweifel. Unter mehreren vergeblichen Versuchen, die ich gemacht habe, die Zusammensetzung des salzsauren Silberoxyduls noch mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, finde ich nur einen dem Zwecke einigermaassen entsprechend. Ich bereitete nämlich reines Schwefel-Silber und berechnete darnach die Zusammensetzung des Silberoxyduls. War diese bekannt, so folgte daraus der Gehalt an Salzsäure im salzsauren Silberoxydul, und diese Bestimmung führte dann zu einer Menge von Berichtigungen, die ich hier angeben will:

Silber.

Schwefel-Silber. a. Es gaben mir 2,605 g geblättertes sehr reines Silber, die mit gleichen Theilen reinem Schwefel in einem kleinen gewogenen gläsernen Kolben bis zum völligen Durchglühen erhitzt wurden, 2,993 g Schwefel-Silber. Also hatten 100 Th. Silber 14,894 Th. Schwefel in sich aufgenommen.

b. 10 g sehr reines gefeiltes Silber, auf die nämliche Weise behandelt, gaben 11,49 g Schwefel-Silber. Da diese beiden Versuche einander so nahe kamen, war eine öftere Wiederholung derselben überflüssig. Das Schwefel-Silber besteht also aus

[165]

Schwefel	12,968	14,9	100,00
Silber	87,032	100,0	671,14
	100,000	114,9	771,14

Silberoxydul. Aus diesem Mischungsverhältniss des Schwefel-Silbers lässt sich die Zusammensetzung des Silberoxyduls nach der des Schwefel-Bleis und des Bleioxyduls berechnen. Ersteres enthält auf 100 Th. Blei 15,42 Th. Schwefel (vorig. Band S. 326) und letzteres 7,7 Th. Sauerstoff (das. S. 330)*); und es ist 15,42 : 7,7 = 14,9 : 744. Das Silberoxydul besteht also aus

Silber	93,075	100,00	1343,86
Sauerstoff	6,925	7,44	100,00
	100,000	107,44	1443,86**)

*) (S. 48 und 50 dieser Ausgabe).

**) Da dieses auf dem Verhältnisse zwischen dem Schwefelgehalt und dem Sauerstoffgehalt des Bleies beruht, so kann es nicht voll-

Salzsaures Silberoxydul. Ich habe in meinen früheren Versuchen gezeigt (vergl. vorig. Band S. 287)*), dass 100 Th. reines Silber 132,7 bis 132,75 Th. salzsaures Silberoxydul geben. Nach dem ersten dieser Versuche, auf den ich die folgenden Berechnungen gründen werde, nehmen also 107,44 Th. Silberoxydul 25,26 Th. Salzsäure auf. Nach [166] dem letzteren aber 25,31. Das *salzsaure Silberoxydul* ist also folgendermaassen zusammengesetzt:

	Versuch 1.		Versuch 2.	
Salzsäure	19,035	100,00	19,066	100,00
Silberoxydul	80,965	425,35	80,934	424,49
	100,000	525,35	100,000	524,49

Nach dem ersten Versuch sättigen 100 Th. Salzsäure eine Menge Silberoxydul, welche 29,454 Th. Sauerstoff enthält. Nach dem zweiten enthält dieses Silberoxydul aber nur 29,395 Th. Sauerstoff.

Salzsaures Bleioxydul.

Salzsaures Bleioxydul, welches mehrmals aufgelöst und krystallisirt war, wurde scharf getrocknet, und 10 g davon wurden in einer kleinen gläsernen Schale glühend geschmolzen. Es dampfte ein wenig von dem Salze weg, aber das Ganze hatte doch nur 0,05 am Gewicht verloren. Dieses Salz scheint also kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, und die Ursache, warum es bei der ersten Einwirkung der Hitze knistert, kann nur Feuchtigkeit sein, die mechanisch in den grössern Krystallen eingeschlossen ist**).

---

kommen sicher sein, weil ich mich auf dieses Verhältniss nicht ganz verlassen darf. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Sauerstoffgehalt hier ein wenig zu gross ausgefallen. Durch andere Berechnungen habe ich zu finden gesucht, wie hoch der geringste Sauerstoffgehalt des Silberoxyduls sein kann, und er fiel alsdann zu 7,3576 gegen 100 Th. Silber aus. Dieses kann zwar die Bestimmungen der salzsauren Salze, aber nicht die darnach gemachten Bestimmungen der Alkalien und Erden etwas ändern.

*) (S. 24 dieser Ausgabe).

**) Alles Wasser, welches durch Knistern von den Salzen weggeht, kann in ihnen nur mechanisch eingeschlossen sein. Denn *erstens* behalten diese Salze, wenn man kleinere Krystalle nimmt, z. B. vom schwefelsauren Kali, oder vom Kochsalz, ganz ihre Form, ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit; und wenn es *zweitens* Krystallwasser wäre, was entweicht, so müsste es in der Oberfläche wegzugehen anfangen, da denn das vom Innern Herausgehende hinlänglichen Ausgang durch

[167] a. Es wurden 10 g sehr fein gepulvertes, geschmolzenes salzsaures Bleioxydul in Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxydul niedergeschlagen. Die aufgehellte Flüssigkeit wurde in einer Glasschale bei gelinder Hitze zur Trockniss abgedampft und die trockene Masse in Wasser wiederum aufgelöst. Dadurch erhielt ich noch eine kleine Menge salzsaures Silberoxydul, das von der freien Säure zurückgehalten war. Das gewaschene und geschmolzene salzsaure Silber wog 10,32 g, welchen 19,644 Th. Salzsäure entsprechen.

b. Andere 10 g von dem nämlichen salzsauren Bleioxydul wurden in Salpetersäure aufgelöst, und es wurde Schwefelsäure in grösserer Menge, als zum Niederschlagen des Bleigehalts nöthig war, zugesetzt, und die Auflösung vorsichtig abgedampft. So oft sie erkaltete, schoss, des Ueberschusses an Schwefelsäure ungeachtet, salzsaures Bleioxydul daraus an. Die völlig eingetrocknete und bis zur Verjagung eines Theils der überschüssigen Schwefelsäure erhitzte Salzmasse wurde mit Wasser übergossen, und das schwefelsaure Bleioxydul auf ein Filtrum genommen und gewaschen. Aus der Flüssigkeit schied kaustisches Ammoniak noch ein wenig schwefelsaures Bleioxydul ab. Das gesammelte [168] schwefelsaure Bleioxydul, wohl ausgeglüht, wog 10,92 g. Diese enthalten, der obigen Bestimmung gemäss, 80,387 g Bleioxydul*).

Das salzsaure Bleioxydul besteht nach diesen beiden Versuchen aus

	Versuch 1.		Versuch 2.	
Salzsäure	19,644	100,00	19,6124	100,00
Bleioxydul	80,356	409,06	80,3876	409,88
	100,000	509,06	100,0000	509,88

Diese Resultate zeigen, dass die beiden bei der Berechnung zu Grunde gelegten Analysen dem wahren Verhältnisse nahe kommen, doch sie noch nicht ganz erreichen. Nach ihnen haben

die Löcher, nach dem vorher ausgedrängten Wasser, fände. Ich könnte noch mehrere Beweise für diese Meinung anführen, glaube aber, dass das Gesagte zureichend ist.

*) Mehrere Versuche, die Salzsäure aus dem salzsauren Bleioxydul, in einem gewogenen Platintiegel, durch concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure, in der Hitze, zu verjagen, gaben alle, ohne Ausnahme, nur eine partielle Zerlegung.

100 Th. Salzsäure soviel Bleioxydul aufgenommen, als 29,3062 Th. Sauerstoff enthalten; also wiederum eine kleine Abweichung von dem Sauerstoffgehalt des Silberoxyds, welche aber im Vergleich mit den gewöhnlichen analytischen Bestimmungen wenig bedeutet.

Baryt.

Salzsaurer Baryt. In meinen vorigen Untersuchungen hatte ich gefunden (*Ann.* vorig. Band S. 286)*), dass 10 g kohlensaurer Baryt 10,56 g salzsauren Baryt geben, und dass diese mit salpetersaurem Silber 14,55 Th. salzsaures Silberoxydul bilden. Der salzsaure Baryt besteht also diesem gemäss aus

[169]	Salzsäure	26,2272	100,000
	Baryterde	73,7728	281,284
		100,0000	381,284

Kohlensaurer Baryt. Da 10 g kohlensaurer Baryt so viel Baryt als 10,56 g salzsaurer enthalten, so hat er folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	22,096	100,00
Baryt	77,904	352,57
	100,000	452,57

Schwefelsaurer Baryt. Nach den Versuchen von *Bucholz* geben 84 Th. geglühter salzsaurer Baryt 94,5 Th. schwefelsauren Baryt; dieser müsste also aus 34,424 Th. Säure und 65,576 Th. Baryt bestehen. Dagegen gaben nach meinen Versuchen 100 Th. kohlensaurer Baryt 118,6 bis 118,9 Th. schwefelsauren Baryt; folglich besteht der schwefelsaure Baryt aus

	Versuch 1.		Versuch 2.	
Schwefelsäure	34,314	100,000	34,48	100
Baryt	65,686	191,427	65,52	190
	100,000	291,427	100,00	290**)

*) S. 24 dieser Ausgabe.

**) Wenn in diesen Bestimmungen ein wesentlicher Fehler sein sollte, so ist er zum wenigsten proportional. Denn berechnen wir z. B. die Zusammensetzung des salzsauren Bleies nach dem schwefelsauren Baryt, dem schwefelsauren Bleioxydul und dem salzsauren Baryt, so geht folgende Analogie hervor: 191,427 : 279 = 281,284 : 409,96. Der Versuch gab aber 409,88.

Baryt. Da 281,284 Th. Baryt und 425,35 Th. Silberoxyd, beide 100 Th. Salzsäure sättigen, so müssen sie gleich viel Sauerstoff enthalten: dieses giebt für den Baryt folgende Zusammensetzung:

[170]	Baryum	89,529	100,000
	Sauerstoff	10,471	11,696
		100,000	111,696

Nach dem schwefelsauren Baryt berechnet enthält der Baryt 10,422 bis 10,5 Sauerstoff.

Kali.

Salzsaures Kali. 10 g reines salzsaures Kali in Wasser aufgelöst und mit Silber-Salpeter niedergeschlagen, gaben 19,21 g geschmolzenes salzsaures Silberoxydul, worin 3,65662 g Salzsäure sich befinden. Das salzsaure Kali besteht also aus

Salzsäure	36,566	100,0000
Kali	63,434	173,4766
	100,000	273,4766

Schwefelsaures Kali. *Bucholz* fand, dass 300 g schwefelsaures Kali 3 Gran Wasser enthielten und mit Barytsalze 400 g schwefelsauren Baryt gaben*). Das schwefelsaure Kali besteht also aus

Schwefelsäure	46,214	100,000
Kali	53,786	116,385
	100,000	216,385

Kali. Durch directe Versuche über die Zusammensetzung des Kali (*Ann.* vorig. Band, S. 427)**) habe ich gefunden, dass 0,32 g *Kalium* 0,608 g salzsaures Kali geben. Diese enthalten nun aber, nach der verbesserten Analyse des salzsauren Silbers, 0,38568 g reines Kali; also hatten 32 Th. Kalium 6,568 Th. Sauerstoff aufgenommen. Das [171] Kali besteht daher aus 82,97 Th. Kalium und 17,03 Th. Sauerstoff. Wenn aber 173,4766 Th. Kali 29,454 Th. Sauerstoff, nach dem oben Angeführten, enthalten, so ist dieses Alkali folgendermaassen zusammengesetzt:

---

*) Scherer's Journal der Chemie, Bd. 10, S. 396 f.
**) (S. 60 dieser Ausgabe).

Kalium	83,022	100,000
Sauerstoff	16,978	20,450
	100,000	120,450

Nach dem schwefelsauren Kali berechnet, besteht das Kali aus 82,865 Th. Basis und 17,135 Th. Sauerstoff. Diese Versuche stimmen also mit einander ziemlich gut überein.

Natron.

Salzsaures Natron. 5 g geglühtes salzsaures Natron gaben (*das.* S. 436[*]) 12,23 g geschmolzenes salzsaures Silberoxydul, welche 2,32798 g Salzsäure enthalten. Das salzsaure Natron besteht also aus

Salzsäure	46,5596	100,000
Natron	53,4404	114,778
	100,0000	214,778

Schwefelsaures Natron. 5 g geglühtes schwefelsaures Natron gaben 8,2 g schwefelsauren Baryt (*das.* S. 436[**]), welchen 2,813748 g Schwefelsäure entsprechen. Das schwefelsaure Natron besteht also aus

Schwefelsäure	56,275	100,000
Natron	43,725	77,699
	100,000	177,699

[172] *Natron.* Ich habe gefunden (*das.* S. 437[***]), dass 0,439 g *Natronium* 1,118 g salzsaures Natron geben. Diese enthalten aber 0,5976 reines Natron. 100 Th. Natron bestehen also aus 73,5 Th. Natronium und 26,5 Th. Sauerstoff. Wenn aber 114,778 Th. Natron 29,454 Th. Sauerstoff enthalten, so ist das Natron folgendermaassen zusammengesetzt:

Natronium	74,3383	100,00
Sauerstoff	25,6617	34,52
	100,0000	134,52

Da, nach dem schwefelsauren Natron gerechnet, 77,699 Th. Natron 19,95 Th. Sauerstoff enthalten, so besteht das Natron aus 74,35 Th. Basis und 25,676 Th. Sauerstoff. Diese beiden Berechnungen stimmen also überein und zeigen, dass in dem directen Versuche vielleicht ein Fehler begangen ist.

---

[*] (S. 66 dieser Ausgabe).
[**] (S. 65 dieser Ausgabe).
[***] (S. 65 dieser Ausgabe).

Kalk.

Salzsaurer Kalk. 3,01 g geglühter salzsaurer Kalk gaben mir 7,73 g geschmolzenes salzsaures Silberoxydul (*das.* S. 456)*). Die salzsaure Kalkerde besteht also aus

Salzsäure	48,883	100,0
Kalkerde	51,117	104,6
	100,000	204,6

Kalk muss also folgendermaassen zusammengesetzt sein aus

Calcium	71,84	100,0
Sauerstoff	28,16	39,2
	100,00	139,2

[173] Ammoniak.

Salzsaures Ammoniak. Ich glaube meine ältere Analyse (*das.* S. 444)**) noch einmal wiederholen zu müssen. 10 g stark getrocknetes salzsaures Ammoniak gaben mir jetzt 26,72 g geschmolzenes salzsaures Silberoxydul, welchen 50,86 Th. Salzsäure auf 100 Th. Salmiak entsprechen. Wenn diese mit 31,95 g kaustischem Ammoniak vereinigt gewesen sind, so besteht das salzsaure Ammoniak aus

Salzsäure	61,0554	100,0000
Ammoniak	38,9446	62,8195
	100,0000	162,8195

Ammoniak. Wenn nun aber 62,8195 Th. Ammoniak 29,454 Th. Sauerstoff enthalten, so muss das Ammoniak folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Ammonium	53,1133	100,0000
Sauerstoff	46,8867	88,2768
	100,0000	188,2768

Die Erscheinungen bei dem Zerlegen des Ammoniakgas durch Kalium scheinen zu beweisen, dass das Ammoniak keine zusammengesetzte Basis enthält. In diesem Falle müssen der Wasserstoff und der Stickstoff Oxyde des nämlichen Radikals sein; eine Meinung, welche der verdienstvolle *Davy* zuerst geäussert, die man aber zu widerlegen gesucht hat, und gegen welche verdiente Chemiker viele indirecte Versuche angeführt haben. Ich will mich bei diesem für die Chemie so äusserst wichtigen [174] Gegenstande ein wenig verweilen; zuvor jedoch noch eine verwandte Materie berühren.

*) (S. 77 dieser Ausgabe).
**) (S. 70 dieser Ausgabe).

II. Schwefel-Wasserstoff als eine Säure (Hydrothyonsäure).

Der Schwefel-Wasserstoff ist eine dem Schwefel-Blei und dem Schwefel-Eisen im *Minimum* proportionale Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel. Er hat die meisten Charaktere einer Säure, und geht mit einigen Basen salzartige Verbindungen ein. Es entsteht daher die Frage: Enthält die Hydrothyonsäure Sauerstoff? Ich werde weiterhin den wahrscheinlichen Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs berühren; dieser beträgt nur 0,005 vom ganzen Gewichte des Schwefel-Wasserstoffs. Der Schwefel müsste also auch ein oxydirter Körper sein; denn ein Körper, der durch den Sauerstoff Eigenschaften einer Säure besitzt, müsste wohl mehr als $\frac{1}{2}$ Procent davon enthalten.

Ich habe vor einigen Jahren den Schwefel-Wasserstoff analysirt*), und mich dabei unter andern des *hydrothyonsauren Zinkoxyduls* bedient, welches ich zusammengesetzt fand aus 72 Th. Zinkoxydul, 25 Th. Schwefel-Wasserstoff und 3 Th. Wasser. Obgleich ich damals nicht mit der nämlichen strengen Genauigkeit als jetzt verfuhr, so bin ich doch überzeugt, dass diese Analyse höchstens auf 1 Procent unrichtig sein kann, **[175]** und dieses hat hier nichts zu bedeuten. Nun enthalten 72 Th. Zinkoxydul, meiner Analyse des Zinkoxyduls zufolge, 14,12 Th. Sauerstoff. Wenn daher der Schwefel-Wasserstoff, wie jede andere Säure. 2, 3. 4 oder mehrere Mal so viel Sauerstoff, als die ihn sättigende Base enthalten soll, so ist der geringste Sauerstoffgehalt $14{,}12 \times 2 = 28{,}24$, oder mehr als die ganze Menge der Hydrothyonsäure beträgt. Und wenn wir im Schwefel-Wasserstoff auch eben so viel Sauerstoff als in der Base annehmen wollten, so würde die Hydrothyonsäure doch etwas mehr als die Hälfte ihres Gewichts an Sauerstoff enthalten. Wie sich dieses mit unsern jetzigen Ansichten reimt, werde ich weiter unten anzeigen.

Dass diese sogenannte Säure Sauerstoff enthalte, ist nicht nothwendig, denn ihre Verbindungen mit Basen beruhen hauptsächlich auf der Verwandtschaft des Schwefels, da in hydrothyonsauren Salzen der Schwefel und der metallische Körper in dem nämlichen Verhältnisse als im Schwefel-Metalle enthalten sind. Auf der Seite des Metalls kommt dazu noch der Sauer-

*) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, af W. Hisinger och J. Berzelius.* 2. H. S. 78. *B.*

stoff, und auf der Seite des Schwefels so viel Wasserstoff, als erforderlich wäre, mit dem Sauerstoffe Wasser zu bilden. Wenn die metallische Basis den Sauerstoff stärker als der Wasserstoff anzieht, so kann diese vierfache Verbindung von Schwefel, Metall, Sauerstoff und Wasserstoff entstehen, und es befinden sich darin die Bestandtheile in einem solchen Verhältnisse, [176] dass sie, zwei und zwei genommen, auf der nämlichen proportionellen Verbindungsstufe stehen, wie man die Verbindung auch entzweien will. Wenn dagegen der metallische Körper eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoffe hat als der Wasserstoff, so ist keine hydrothyonsaure Verbindung möglich; der Wasserstoff tritt mit dem Sauerstoffe zu Wasser, und das Metall mit dem Schwefel zum Schwefel-Metalle zusammen. Alkalien, alkalische Erden, Zinkoxydul und Manganoxydul können mit dem Schwefel-Wasserstoff salzartige Verbindungen geben; die meisten von den ältern Metalloxyden aber, z. B. die Oxyde des Bleies, des Zinns u. m. werden davon nur zum Schwefel-Metalle reducirt.

III. Enthält das Ammoniak Sauerstoff oder nicht?

Giebt man das Erste zu, so haben wir die Zusammensetzung des Ammoniaks im Vorstehenden so genau gefunden, als es bei unsern analytischen Methoden geschehen kann. Da aber viele und so ausgezeichnete Chemiker den Sauerstoffgehalt des Ammoniaks leugnen, so wollen wir die Wahrscheinlichkeit der beiden Meinungen prüfen, — denn mit blossen Wahrscheinlichkeiten müssen wir uns in dieser Frage noch immer begnügen.

Enthielte das Ammoniak keinen Sauerstoff, so müssten wir es für eine ähnliche Salz-Basis nehmen als den Schwefel-Wasserstoff, für eine Säure, ohne dass es doch ein oxydirter Körper wäre. Woher [177] kommen aber in diesem Falle seine Eigenschaften als Basis (Basicität), da der Wasserstoff keine solche besitzt, und da der andere Bestandtheil des Ammoniaks, der Stickstoff, ein Körper von ganz entgegengesetzter Natur ist?*) Weder der

*) Der Stickstoff steht nämlich mit dem Schwefel, dem Phosphor und dem Arsenik in einer Reihe, welches alles Körper von positiv-electrischer Natur sind, die, vereint mit dem Sauerstoffe, die stärkeren Säuren darstellen. Ob das Wort *positiv* das richtigere ist, will ich hier nicht untersuchen. Ich verstehe damit *die Eigenschaften der Körper, sich im Kreise der electrischen Säule am positiven Pole anzusammeln*[21]. Chemiker, mit welchen ich über diesen Gegenstand gesprochen habe, wendeten mir dagegen ein, dass der Schwefel, der Phosphor, der Kohlenstoff und der Arsenik sich wohl zuweilen am

Wasserstoff noch der Stickstoff sind in so hohem Grade [178] negativ electrische Körper als das Ammoniak selbst; es ist daher unbegreiflich, woher diese Eigenschaft dem Ammoniak kommt, wenn es nicht, wie die fixen Alkalien, ein oxydirter metallischer [179] Körper ist. Der Schwefel-Wasserstoff hat seine Eigenschaften als Säure von der positiv-electrischen Natur des Schwefels, dessen Verwandtschaft zu den meisten Basen er überwiegt, weil der [180] in der Basis befindliche noch in einem gewissen Grade positive Sauerstoff mit dem Wasserstoffe des Schwefel-Wasserstoffs in eine

---

—Pole absetzen, aber wohl nicht an den + Pol gehen können. Diese Einwendung ist insofern gegründet, als wir die electro-chemischen Zerlegungen nur in der Gegenwart von Wasser, von dessen Sauerstoff diese Körper oxydirt werden, kennen. Wenn sie als negativ am —Pole erscheinen, so werden sie nur gegen den Sauerstoff, gegen welchen sich alle Körper ohne Ausnahme an diesem Pole absetzen, negativ. *Positive Körper* nenne ich daher alle die, welche entweder für sich, oder mit Sauerstoff vereinigt, an den + Pol *gehen können,* und *negative* die, welche ,mit Sauerstoff vereinigt, *sich nicht am positiven Pole ansammeln können, und sich von demselben entfernen, wenn sie da entstehen* (wie z. B. die Metalloxyde, welche sich zuweilen am positiven Leiter bilden), *und in kurzer Zeit an dem negativen Pole reducirt oder bloss angesammelt erscheinen.* Die positiven Körper sind gewöhnlich so positiv, dass sie niemals Salz-Basen darstellen; z. B. der Schwefel, der Phosphor, der Kohlenstoff, der Arsenik; oder wenn sie in einigen Fällen Basen abgeben sollten, wie z. B. in der schwefel- oder phosphorhaltigen Salzsäure, so sind sie doch unendlich weniger basisch als das Wasser. Die am bestimmtesten negativen Körper sind es in einem solchen Grade, dass, wenn sie des Sauerstoffs auch so viel aufnehmen, dass sie Salz-Basen zu sein aufhören (wie diejenigen Metalloxyde, welche ich *Peroxyde* nenne), sie doch nicht positiv werden, d. i. keine Eigenschaften einer Säure erhalten. Dieses ist mit dem Blei, dem Mangan, dem Cerium, und mit noch mehreren Körpern der Fall. Ihre Peroxyde enthalten den Sauerstoff in einem so wenig gesättigten Zustande, dass er sich gegen beinahe jeden brennbaren Körper positivirt, obgleich das ganze Peroxyd niemals gegen einen andern oxydirten Körper positiv werden kann. Ich glaube, dass diese Erklärung meiner Ideen zureichend ist, um in dem Folgenden nicht missverstanden zu werden. *Berzelius.*

Es stehe hier aus einem später erhaltenem Schreiben des Hrn. Prof. *Berzelius* noch folgende Erklärung. Sie bezieht sich auf den Ausdruck seines Gesetzes, wie er im vorigen Bande dieser *Annalen,* S. 217 steht, wo es heisst: — — *so enthält derjenige der beiden Körper, welcher sich in der galvanischen Kette nach dem positiven Pole begiebt* (d. i. der negative Körper, z. B. die Säure), *entweder* 2, oder 3, 4, 5, 6 . . *Mal so viel Sauerstoff, als der andere Körper, welcher nach dem negativen Pole hinstrebt* (d. i. der positive Körper, das Alkali, die Basis). So glaubte ich, müsse es, den Ansichten gemäss, heissen, welche *Davy* in seinen vortrefflichen chemisch-electrischen Unter-

Art von Neutralisation geräth, die wir uns der gleich denken können, welche zwischen den beiden freien Electricitäten des Harzkuchens und der Trommel im Electrophor stattfindet. Wir sehen also in den Bestandtheilen des Schwefelwasserstoffs eine Ursache, warum er die Charaktere einer Säure, d. i. eines positiven Körpers besitzt.

Wenn das Ammoniak der Analyse des Herrn *Gay-Lussac* zu Folge*) 18,475 Th. Wasserstoff enthält, so wäre zu präsumiren, dass in den Ammoniak-Salzen das Ammoniak so viel Säure

---

suchungen andeutet, und das schien mir auch der Sinn des Hrn. Prof. *Berzelius* zu sein. »Sie haben«, schreibt er mir, »in meinem Briefe, der in dem Februarhefte der Annalen eingerückt ist, das —E und das +E umgekehrt. Ich bin damit nicht unzufrieden, obgleich es mir noch zweideutig scheint, welche Benennung die richtigere ist« (die, *positiver*, oder die *negativer* Körper für den Sauerstoff u. s. f. und umgekehrt). »Es scheint, als wären die überflüssig gegenwärtigen, nach Ausladung strebenden Electricitäten Ursache der Bildung oder der Absetzung von Körpern an den entgegengesetzten Polen der electrischen Säule. Dass aber ein negativ-electrischer Körper an dem +Pole, gerade da, wo die angehäufte +E ihm die —E zu rauben strebt, entstehen sollte, scheint mir nicht recht wahrscheinlich. Die Säule könnte aber zwei ungleiche Entladungsweisen haben, die eine ihr mit der Electrisirmaschine gemeine durch Vertheilungszonen, und die andere durch Bildung von Körpern entgegengesetzter electrochemischer Natur, zu deren Bildung eine bestimmte Menge von EE angewendet wird, — in der Electrisirmaschine nur da statt findende, wo der Entlader im Vergleiche mit den angehäuften Electricitäten so unendlich klein ist, dass alle EE nicht durch die Vertheilung in diesem Entlader ins Gleichgewicht gesetzt werden können. (Sie erinnern sich *Wollaston*'s Versuch mit Drahtspitzen, die er in Glasröhren eingeschmolzen hatte.) Wenn diese Körper, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, oder Säure und Alkali, ausser der Säule wiederum vereinigt werden, so geschieht dieses unter den nämlichen Erscheinungen, welche die electrische Entladung für sich zeigt, d. i. unter Wärme-Entbindung oder Feuer-Erscheinung. — Sie sehen also, dass, wenn ich in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung des Ammoniaks die gewöhnliche Bedeutung von *positiv* und *negativ* in chemischer Hinsicht umgeändert habe, es nicht ohne alle Ursache gewesen ist. Da ich aber in dieser Materie noch zu keinen genügenden Resultaten gekommen bin, glaubte ich die Aufmerksamkeit der Leser nicht durch eine Abschweifung von der Hauptsache zerstreuen zu dürfen. — —« Ich aber habe geglaubt, hier auf den entgegengesetzten Sinn, worin die Herren *Davy* und *Berzelius* die Benennungen *positive* und *negative Körper* in electrisch-chemischer Beziehung nehmen, aufmerksam machen zu müssen, um dahin mitzuwirken, dass beim Entstehen der neuen Wissenschaft, wo möglich, kein störender Zwiespalt in der Kunstsprache das Studium und die Fortschritte derselben erschwere.

Gilbert.

*) *Gilbert*'s Annalen der Physik, 1810. St. 10. S. 36. *B.*

sättige, als entweder genau die Menge Sauerstoff (oder ein Vielfaches desselben nach einer ganzen Zahl) enthielte, die nöthig ist, um mit diesem Wasserstoffe Wasser zu bilden. Dieses ist aber nicht der Fall; denn wir werden sehen, dass das Ammoniak in dem erstgenannten Verhältnisse nur an die Säuren gebunden ist, welche drei Mal so viel Sauerstoff als die sie sättigende Base enthalten. In den Säuren, welche entweder 2 oder 4 Mal so **[181]** viel Sauerstoff enthalten, als die Basis, von der sie gesättigt werden, enthält die neutralisirte Säure entweder $\frac{2}{3}$ oder $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff, als erforderlich wäre, um mit dem Wasserstoffe des Ammoniaks Wasser zu bilden. Dieses sind aber ungewöhnliche Vielfache, von denen wir nirgendwo anders Beispiele haben. In dem überoxygenirten salzsauren Ammoniak, das ich im Folgenden erwähnen werde, befindet sich das Ammoniak in einem solchen Verhältnisse, dass die Säure $2\frac{2}{3}$ Mal so viel Sauerstoff, als zur Wasserbildung mit dem Wasserstoffe des Alkalis nöthig wäre, enthält. Dagegen werden wir sehen, dass das Ammoniak, wenn es für ein Metalloxyd von der oben gefundenen Mischung genommen wird, genau den nämlichen Gesetzen, wie die übrigen Alkalien, Erden und Metalloxyde, gehorcht.

In der electrischen Säule verhalten sich das Ammoniak und der Schwefel-Wasserstoff sehr ungleich. Obgleich beide durch die Dazwischenkunft von dem zugleich zerlegten Wasser zersetzt werden, so kann sich doch das Ammoniak als negativer unzerlegter Körper am —Pole ansammeln, indess der Schwefel-Wasserstoff nie als positiver Körper sich am +Pole anlegt. Dazu kommt noch, dass das Ammoniak unter gewissen Bedingungen, wie die übrigen Alkalien, einen metallischen Körper an dem —Pole hervorbringt, und also ein Reductions-Phänomen anzuzeigen scheint, welches bei dem Schwefel-Wasserstoff nicht stattfindet. **[182]** Die Amalgamation des Ammoniaks beweist die Absetzung eines negativen Körpers, gegen welchen eine entsprechende Menge eines positiven am +Pole sich ansammeln muss. Die französischen Chemiker erklären dieses dadurch, dass das ganze unzerlegte Alkali mit dem Wasserstoffe des zerlegten Antheils sich verbinden soll, wodurch der metallähnliche Körper hervorgebracht werde. Es ist also, in dieser Erklärung, nur der Wasserstoff, welcher sich gegen den am +Pole abgesetzten Stickstoff des Ammoniaks negativirt, und, indem er einen Theil Ammoniak bindet, ein neues metallähnliches Product hervorbringt. Dieses wäre in der Wahrheit ein viel bedeutender Wink über die innere Natur der Metalle. Lässt es sich aber wohl

muthmaassen, dass das unzerlegte Ammoniak, welchem in diesem Falle am + Pole kein sich positivirender Körper entspricht, und das also nur eine chemische Verwandtschaft gegen den Wasserstoff (die wir ohnehin niemals irgendwo anders gesehen haben) ausübt, eine von der Electricität nur mittelbar abhängende chemische Rolle bei der Amalgamation spielen sollte? Diese Ansicht scheint mir nicht richtig zu sein. — Welche Erklärung man aber auch von dieser sonderbaren Erscheinung geben mag, so ist es ganz klar und unwiderleglich, dass die nämliche Erklärung für alle Amalgamations-Erscheinungen in der electrischen Säule unter den nämlichen Umständen gelten muss. Ueber Versuche, die mit dem Ammonium oder [**183**] mit dessen Amalgam angestellt sind, zu streiten, lohnt nicht der Mühe; denn schwerlich lässt sich ein so entscheidender Versuch ausdenken, dass er nicht nach der einen und nach der andern Hypothese zugleich erklärt werden könnte. Was sich aber von den fixen Alkalien und ihrem mit dem Ammoniak gemeinschaftlichen Verhalten beweisen lässt, kann auch als vom Ammoniak bewiesen angesehen werden. Durch die von so vielen Seiten bestätigten Versuche über den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien, deren Resultate man wohl nicht mehr bezweifeln kann, geht also hervor, *dass in der Meinung, das Ammoniak sei ein oxydirter Körper, vielleicht mehr als blosse Wahrscheinlichkeit liegt.*[22])

Wenn das Ammoniakgas durch electrische Schläge zersetzt wird, so erhält man, nach den Versuchen der Herren *Henry* und *Berthollet* des Jüngern, Stickgas und Wasserstoffgas, ohne eine Spur von Sauerstoff; daraus folgt, dass der Sauerstoff des Ammoniaks in diesen beiden Gasarten enthalten sein muss. Der eine dieser beiden Körper muss also eine höhere, der andere eine niedrigere Oxydationsstufe sein; und es leidet wohl keinen Zweifel, dass der Stickstoff die höhere ist. Es muss sich also der Sauerstoff in dem Stickstoffe in einem solchen Verhältnisse befinden, dass er ein Vielfaches nach $1\frac{1}{2}$, 2, 3 u. s. f. von dem Sauerstoffe des Ammoniaks ausmacht. Wir werden sehen, dass $1\frac{1}{2}$ der Multiplicator ist. Betrachtungen [**184**] über die verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels führten mich, wie ich in der Zugabe zu meiner Abhandlung angezeigt habe*) zu der Vermuthung, dass ein jedes scheinbares Vielfaches nach $1\frac{1}{2}$ ein wahres Vielfaches mit 6 oder 12 von einer vielleicht unbekannten niedrigeren Stufe ist, die, wenn sie für sich nicht existiren kann,

*) S. 82 dieser Ausgabe.

wenigstens in Verbindung mit andern Körpern zu vermuthen ist (*das.* S. 86). Sehen wir nun den Wasserstoff als eine solche niedrigere Stufe an, so muss er entweder 6 oder 12 mal weniger Sauerstoff als der Stickstoff enthalten. Da wir nun das Verhältniss der beiden Bestandtheile im Ammoniak kennen, so ist es leicht zu berechnen, dass der Wasserstoff nur $\frac{1}{12}$ so viel Sauerstoff gegen 100 Th. Ammonium als der Stickstoff enthält. Wenn nun aber in dem Ammoniak 100 Th. Ammonium mit 88,2768 Th. Sauerstoff vereinigt sind, so sind sie im Stickstoffe mit $88{,}2768 \times 1\frac{1}{2} = 132{,}4152$ Th. Sauerstoff, und im Wasserstoffe mit $\frac{132{,}4152}{12} = 11{,}034600$ Sauerstoff verbunden. Der *Wasserstoff* bestände diesem nach aus

Ammonium	90,062	100,0000
Sauerstoff	9,938	11,0346

und der *Stickstoff* aus

Ammonium	43,027	100,0000
Sauerstoff	56,973	132,4152

Herr *Gay-Lussac* giebt dem Ammoniak 18,475 Th. Wasserstoff und 81,525 Th. Stickstoff; nach dem eben Gefundenen würden 81,525 Th. Stickstoff [**185**] 46,43 Th. Sauerstoff, und 18,475 Th. Wasserstoff 1,8 Th. Sauerstoff enthalten, welches zusammengenommen 48,23 Th. Sauerstoff in 100 Th. Ammoniak gäbe, also nur 1,34 Procent mehr, als wir oben (S. 173)*) im Ammoniak gefunden haben. Der Sauerstoffgehalt aller dieser Körper ist hiernach entweder etwas zu gross angenommen, oder, was ich aus andern Berechnungen Ursache zu glauben habe, der Wasserstoffgehalt des Ammoniaks ist in dieser Bestimmung etwas zu gering genommen; oder vielleicht sind beide fehlerhaft.

Wenn der Stickstoff ein Oxyd ist, das noch höherer Oxydationsstufen fähig ist, so muss der Sauerstoffgehalt in jeder dieser Stufen ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem in dem Stickstoffe enthaltenen sein. Nun hat Herr *Gay-Lussac* in seiner trefflichen Abhandlung: *Ueber die Verbindungen gasförmiger Körper* **), bewiesen, dass das oxydirte Stickgas aus 63,72 Th. Stickstoff und 36,28 Th. Sauerstoff besteht. In diesen 63,72 Th. Stickstoff befinden sich, der obigen Angabe gemäss, 36,2898 Th. Sauerstoff; daraus ergiebt sich also, dass das oxydirte Stickgas doppelt so viel Sauerstoff gegen das Ammonium, als das Stickgas selbst enthält. Da nun in den übrigen Oxyda-

*) S. 95 dieser Ausgabe.
**) *Gilbert*'s Annalen, 1810. St. 10. S. 15.

tionsstufen des Stickstoffs diese Sauerstoffmengen, nach den erwähnten Untersuchungen des Herrn *Gay-Lussac*, Multipla nach 2, 3 und 4 von der Sauerstoffmenge sind, welche 100 Th. [186] Stickstoff in oxydirtes Stickgas verwandelt, so ist es klar, dass, wenn der Stickstoff ein Vielfaches nach 12 von der niedrigsten Oxydationsstufe des Ammoniums ausmacht, diese Körper wahre Vielfache nach 24, 36, 48 und 60 von der niedrigsten Oxydationsstufe sein müssen. Das Wasser, welches (im Fall dieses alles richtig ist) eine noch höhere Oxydationsstufe des Ammoniums ausmacht, muss in der nämlichen Reihe stehen, und ebenfalls ein 12faches sein, und als das höchste ein 72faches. Die Oxydationsstufen des Ammoniums wären also folgende Vielfache von 11,0346, welches die niedrigste Stufe ist.

			Theilen Sauerstoff	
100 Theile *Ammonium* geben mit	11,0346	× 1 =	11,0346	den *Wasserstoff*.
		× 4 =	44,1384	das *Ammoniumoxydul**).
		× 8 =	88,2768	das *Ammoniak*.
		× 12 =	132,4152	den *Stickstoff*.
		× 24 =	264,8304	das *Stickstoffoxydul*.
		× 36 =	397,2456	das *Stickstoffoxyd*.
		× 48 =	529,6608	die *salpetrige Säure*.
		× 60 =	662,0760	die *Salpetersäure*.
		× 72 =	794,4912	das *Wasser*.

Es ist bemerkenswerth, dass die Sprünge vom Stickstoffe bis zum Wasser immer ein Zwölffaches ausmachen. Das Wasser besteht, dieser Berechnung zufolge, aus 12,413 Th. Wasserstoff und 87,587 Th. Sauerstoff, womit einer meiner Versuche **), der 12,23 Th. Wasserstoff und 87,77 Th. Sauerstoff für die [187] Zusammensetzung des Wassers gab, nahe übereinstimmt.

Die obigen Bestimmungen können nicht völlig richtig sein, denn sie beruhen auf Versuchen, die nicht absolut richtig sind. Dass der Irrthum aber nicht sonderlich gross ist, erhellt aus der Uebereinstimmung zwischen der berechneten Zusammensetzung des Stickstoffs, und dem, was sie nach der Analyse des oxydirten Stickgas sein sollte. Dürften wir annehmen, dass die Gewichte der Gasarten in den Versuchen der trefflichen französischen Chemiker vollkommen richtig wären, was aber noch nicht der Fall ist, so liesse sich die Zusammensetzung des

*) Angenommen in *Davy*'s schmelzbarer olivenfarbiger Substanz (*olive coloured matter*).[23]

**) S. 80 dieser Ausgabe.

Ammoniaks sehr leicht darnach berichtigen. Die von Herrn *Gay-Lussac* aufgefundene Methode, die Gasarten zu wiegen, und die Zusammensetzungen nach dem Volumen zu bestimmen, ist wahrscheinlich die sicherste; haben wir erst einige vollkommen richtige Analysen auf diese Weise erhalten, so lassen sich die übrigen durch Berechnung vervollkommnen. Es ist daher zu hoffen, dass die berühmten Chemiker, welche diese Versuche angefangen haben, sie in Kurzem wiederholen und sie auf die höchste Stufe der Vollkommenheit zu bringen suchen werden.

Es bleibt uns indess noch eine viel in sich fassende Frage zu beantworten: *Warum giebt beim Verbinden mit Sauerstoff der Wasserstoff immer Wasser und der Stickstoff immer Salpetersäure oder Stickstoffoxyde?* Oder umgekehrt: *Warum* [188] *erhält man durch Entziehen von Sauerstoff aus dem Wasser nur Wasserstoff und aus der Salpetersäure oder dem Salpeter immer nur Stickstoff, wenn beide Stoffe wirklich Oxyde des nämlichen Radicals sind?*

In dieser Frage liegt dem Anscheine nach ein wichtiger Einwurf gegen den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs. Sollte mich indess auch die Analogie in den Grundzügen meiner Raisonnements irre führen, und ich etwas zu erklären suchen, was in der Natur nicht ist, so kann es in diesem Falle wenigstens verzeihlich sein, geirrt zu haben. Ich wage daher, den Leser von diesem Gegenstande zu unterhalten.

Ich habe geäussert, es sei nicht wahrscheinlich, dass das Ammoniak, als ein oxydirter Körper betrachtet, eine zusammengesetzte Basis habe, die in diesem Falle aus Wasserstoff und dem Radical des Stickstoffs bestehen müsste. Denn wenn das Ammoniak durch Kalium zersetzt wird, so condensirt es mit dem Stickstoffe einen Theil des Wasserstoffs. Wäre die Basis des Ammoniaks zusammengesetzt, so müsste es allen Wasserstoff entbinden, oder allen Wasserstoff mit dem Radical des Stickstoffs verdichten. Es lässt sich also nicht glauben, dass das Ammoniak ein Oxyd sei, ohne dass der Wasserstoff auch eine niedrigere Oxydationsstufe des nämlichen Radicals sei. Der Wasserstoff aber, den wir den obigen Ansichten gemäss für einen oxydirten Körper nehmen, verhält [189] sich ganz wie ein einfacher, hat die nämlichen proportionalen Sättigungs-Capacitäten gegen den Sauerstoff und den Schwefel, als die Metalle, und in allen dreifachen Verbindungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff haben wir bis jetzt Ursache, ihn als

einfach zu betrachten*). Doch dessen ungeachtet lässt sich die Sache ziemlich leicht erklären.

Ich habe bei der Beschreibung der Verbrennung des Kupfers in gasförmigem Schwefel**) die Meinung geäussert, dass die Erscheinung des Feuers bei der Verbrennung und die Wärme-Entwickelung bei den chemischen Verbindungen überhaupt, ganz den nämlichen innern Ursprung, als die Erscheinung des Feuers und die Wärme-Entbindungen zwischen den Ausladern einer mächtigen electrischen Säule haben müssen. Die Kenntnisse, welche wir bereits von der Electricität als chemischem Agens besitzen, lassen uns nicht mehr an einen chemischen Process denken, der nicht auch zugleich electrisch sei, und *Davy's* vortrefflichen Untersuchungen verdanken wir die Entdeckung, dass zwei Körper, welche Verwandtschaft gegen einander äussern, immer wenn sie in Berührung kommen, das ist, immer wenn sie in Begriff sind, sich zu vereinigen, [190] entgegengesetzte Electricitäten, um so deutlicher, je grösser ihre gegenseitige Verwandtschaft ist, äussern. Halten wir dieses mit der Erfahrung electrochemischer Zerlegungen in der Säule zusammen, so haben wir die bündigsten Beweise, dass jedes Verbindungs- oder Trennungs-Phänomen electro-chemisch sein muss. Was die Electricität aber ist, wie sie den Körpern beiwohnt und ihr chemisches Verhalten bestimmt, darüber wissen wir nichts, und werden vielleicht durch Speculationen von Männern, die, ohne hinlängliche Erfahrung zu besitzen, mit vielem Zutrauen darüber urtheilen, mehr irregeführt als aufgeklärt werden.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass mehrere Körper in der electrischen Säule sich um den nämlichen Pol als der Sauerstoff, und dass andere sich um den nämlichen Pol als der Wasserstoff ansammeln. Die letztern nennen wir negativ-electrische und die erstern positiv-electrische Körper. Wir haben gesehen, dass die meisten Metalle der ersten, dagegen der Schwefel, der Phosphor u. m. der zweiten Klasse angehören***). Wenden wir nun diese Bemerkung auf das Ammoniak an, so finden wir, dass es bei der electrischen Entladung Stickstoff an der positiven Seite und Wasserstoff an der negativen Seite giebt. Der Stick-

*) Ich werde bei dem Uebergange von der unorganischen zu der organischen Natur durch die vegetabilischen Säuren weitläufiger über diese Ansichten zu sprechen Gelegenheit haben.

**) S. 20 dieser Ausgabe.

***) Vergl. oben S. 98 Anmerkung.

stoff ist also ein positiv-electrischer Körper, da der Wasserstoff ein negativ-electrischer ist. Diese beiden Körper [191] zeichnen sich vor allen andern dadurch aus, dass sie ihre Electricitäten so fest halten, dass sie durch kein Mittel mehr entladen werden, dass also die beiden einmal entstandenen Gasarten nicht mehr zu Ammoniak zusammentreten können. Der fertig gebildete Stickstoff behält immer die nämliche Abneigung gegen alle andere Vereinigungen mit negativen Körpern, und kann nur mit dem Sauerstoffe sich verbinden.

Da die nämliche electrische Entladung das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, und das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff trennt, so muss der nämlichen Menge Wasserstoff in beiden Fällen die nämliche Menge —E, folglich auch die nämliche Menge +E am entgegengesetzten Pole entsprechen. Die Menge von +E, welche sich mit 81,525 Th. des Stickgas verbindet, oder zu deren Bildung verwendet wird, muss also der gleich sein, welche bei der Wasserbildung in dem Sauerstoffe mit 18,475 Th. Wasserstoff gesättigt wird, oder (was das nämliche ist) welche zur Bildung von so viel Sauerstoff aus dem Wasser nöthig ist, als 18,475 Th. Wasserstoff entspricht. Wir sehen dadurch, wie die Möglichkeit einmal entstehen kann, das electro-chemische Verhalten der Körper in Zahlwerth auszudrücken. Die Menge von +E, welche im Stickstoffe die ursprünglich negative Electricität der Basis sättigt, und dazu noch den Stickstoff positiv macht, verhält sich also zu der, welche im Sauerstoffe bei der Wasserbildung [192] gesättigt wird, umgekehrt wie die Mengen von Stickstoff und Sauerstoff, welche die nämliche Menge von Wasserstoff sättigen, d. i. wie 3 : 2 oder wie $1\frac{1}{2}$: 1. Das Quantum von Electricität scheint also den nämlichen Gesetzen, wie die Quantitäten der ponderablen Materien bei den chemischen Verbindungen unterworfen zu sein; wie sich dieses auch schon *a priori* schliessen lässt. Diese grosse Menge von +E im Stickstoffe wird durch die —E der Basis im Zustande von Sättigung erhalten, und der Stickstoff kann daher nur durch einen in weit höherm Grade negativen Körper als das Ammonium zerlegt werden*).

*) Ich muss hier die Bemerkung hinzufügen, dass eine sehr grosse Verschiedenheit stattfindet zwischen der *Sättigungs-Capacität eines Körpers* und zwischen *dem Vermögen desselben, den electrischen Zustand eines andern Körpers, mit dem er sich verbindet, mehr oder weniger zu neutralisiren.* Dieses Vermögen fällt mit der Stärke der Verwandtschaft zusammen, deren Grade vielleicht durch dasselbe bestimmt

Wenn das Ammoniak durch electrische Schläge in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt wird, so trennen sich die Körper, welche nach den obigen Ansichten die wahren Bestandtheile desselben sind, nach einem solchen Verhältnisse, dass genau 2 Th. Ammonium mit $\frac{23}{24}$ oder 0,96 von dem ganzen Sauerstoffgehalte den Stickstoff bilden, und 1 Th. [193] Ammonium mit $\frac{1}{24}$ oder 0,04 Sauerstoff den Wasserstoff darstellen. Den 0,96 Th. Sauerstoff muss eine entsprechende Menge —E folgen, welche sie im Ammoniak sättigen, daher für den im Wasserstoffe befindlichen Dritttheil Ammonium nur $\frac{1}{24}$ —E zurück bleibt. Das Ammonium in dem Wasserstoffe behält also nur $\frac{3}{24} = \frac{1}{8}$ so viel —E, als ihm ursprünglich angehört. Entsteht Ammonium, so erhält es einen neuen Zuwachs an —E, der aber nicht hinreichend ist, demselben deutliche und ausgezeichnete basische Eigenschaften zu geben. Es scheint also, dass der Wasserstoff und der Stickstoff in diesem Versuche nicht entstehen können, ohne ihnen entsprechende Mengen von Electricität, dieser von +E, jener von —E, zu bilden. Und da die Mitwirkung der Electricität bei jeder chemischen Erscheinung in unsern Theorien nicht mehr übersehen werden darf, so ist es klar, dass das Nämliche, was in der Säule chemische Trennungen oder Zusammensetzungen verursacht, bei den [194] nämlichen Erscheinungen ausser der Säule auch mitwirken muss, und dass also Stickstoff und Wasserstoff niemals entstehen können, ohne dass jeder die ihm zugehörige Electricität bindet. Wenn nun das Wasser von brennbaren Körpern zerlegt wird, so treten diese Körper ihre —E eines Theils dem neugebildeten Wasserstoffe ab, und andern Theils sättigen sie damit stärker die +E Eigenschaften des vorher im Wasser gebunden Sauer-

---

werden; jene Capacität aber scheint, nach den Ansichten und Versuchen der vortrefflichen Physiker *Dalton* und *Gay-Lussac*, mechanische, von dem Volumen abhängende Ursachen zu haben. Das *Kalium* z. B. sättigt sehr wenig Sauerstoff, im Vergleiche mit dem Wasserstoff und dem Stickstoff, es überwindet aber die positive Natur des Sauerstoffs so sehr, dass das neugebildete Kali ein negativ-electrischer Körper ist. Im *Wasser* scheint weder die eine, noch die andere electrische Eigenschaft vorzuwalten, da es zwischen den Säuren und den Alkalien in der Mitte steht. In der *Salpetersäure* dagegen hat der Sauerstoff, wenigstens ein grosser Theil desselben, seine ganze Positivität, und verbrennt daher die brennbaren Körper mit den nämlichen Erscheinungen, als das Sauerstoffgas. Der Stickstoff hat daher auch zu dieser Portion des Sauerstoffs eine so geringe Verwandtschaft, dass alle anderen brennbaren Körper ihm sie entziehen.

stoffs. Da hier nur —E in Wirksamkeit gesetzt wird, kann nur Wasserstoff entstehen*).

Was ich im Vorhergehenden angeführt habe, zeigt hinreichend, dass kein Körper aus dem Wasser Stickstoff entbinden kann. Die Salpetersäure und die Oxyde des Stickstoffs, welche den Sauerstoff so wenig gesättigt halten, können nicht in gewöhnlichen Fällen zu Wasserstoff reducirt werden, weil sie so viel Sauerstoff abgeben, zu dessen grösserer Sättigung die —E der brennbaren Körper grösstentheils verwendet werden muss. Die Salpetersäure kann also nur zu Stickstoff wieder hergestellt werden; diesen aber werden wir mit der Zeit vielleicht durch stärker negativ-electrische Körper, als das Ammonium, sowohl zu Wasserstoff [**195**] als zu Ammonium reduciren können. Dieses scheint in *Davy*'s spätern Versuchen die electrische Entladung durch Beihilfe des Quecksilbers geleistet zu haben, und jenes die Einwirkung von Kalium auf Ammoniakgas.

Da der Wasserstoff, um aus den Bestandtheilen des Ammoniaks gebildet zu werden, er erscheine entweder als Wasserstoffgas, oder bilde mit Sauerstoff Wasser, immer einerlei Menge —E erfordert, und da diese nicht entstehen kann, ohne dass eine entsprechende Menge +E zugleich entbunden wird, so muss das Ammoniak immer den Wasserstoff und den Stickstoff im nämlichen Verhältnisse hergeben, es mag durch gewöhnliche Electricität oder durch Oxydirung zersetzt werden. In den Zersetzungen dagegen durch Kalium oder in der electrischen Säule, wenn das Ammoniak in Berührung mit Quecksilber reducirt wird, sind die Zerlegungs-Erscheinungen von ganz anderer Natur, und die dadurch entstehenden Producte sind, verglichen mit der Menge des angewandten Ammoniakgas, ungleich in Menge und Beschaffenheit. Da nun der Wasserstoff und der Stickstoff zu ihrer Existenz eine andere electrische Modification, als die ihrem Radical ursprünglich zugehörige, bedürfen, so müssen sie in unsern Analysen und Versuchen immer als einfache Körper gelten, bis wir auch die Electricitäten werden in Zahlenverhältnissen mit Sicherheit auszudrücken gelernt haben.

[**196**] Wäre es aber nach diesen Ansichten nicht wahr-

*) Die Electricitäten, welche den nämlichen Gesetzen als die ponderablen Materien, in Hinsicht der Proportionen, nach welchen sie sich mit den Körpern vereinigen, gehorchen müssen[24], kommen bei diesen Zerlegungen niemals in Freiheit, wodurch sich ihr chemischer Einfluss der Aufmerksamkeit der Naturforscher bis zu unsern Tagen entzogen hatte.

scheinlich, dass der Schwefel ein positiv-electrisches Oxyd einer unbekannten metallischen Basis sei, ganz wie der Stickstoff ein Oxyd vom Ammonium ist? Ich kann dieses nicht bestreiten. Wir haben gesehen, dass der Schwefel, nach dem Schwefel-Wasserstoff zu urtheilen, ungefähr die Hälfte seines Gewichts Sauerstoff enthalten kann, und diese Sauerstoffmenge stimmt mit den übrigen Oxydations-Graden des Schwefels, welche alle Vielfache davon sein können, überein. Dieses muss also auch von dem Kohlenstoffe, dem Phosphor und dem Arsenik möglich sein. Dass aber die reine Kohle, z. B. im Graphit, und der metallische Arsenik, welche alle Charaktere der einfachen (oder für einfach gehaltenen) Metalle besitzen, auch Oxyde sein sollten, lässt sich nicht mit eben der Wahrscheinlichkeit vermuthen, und ist unsern jetzigen Ansichten zuwider.

Ich bin in ein sehr hypothetisches Feld gerathen, wo es die Wahrheit zu finden schwer hält, und bitte den Leser um schonende Prüfung. Ich glaubte dieses thun zu müssen, weil es mir leid gethan hat, zu sehen, dass der verdiente *Davy*, der die grössten und wichtigsten Entdeckungen, durch welche unsere Wissenschaft je bereichert worden ist, mit musterhafter Bescheidenheit der gelehrten Welt mitgetheilt hat, dessen ungeachtet Gegner gefunden hat, denen es manchmal mehr [**197**] darum zu thun scheint, zu beweisen, dass er Unrecht habe, als die Wahrheit aufzuspüren.

IV. Die Kohlensäure.

In den kohlensauren Salzen befindet sich die Kohlensäure mit der Basis in einem solchen Verhältnisse vereinigt, dass die Säure entweder 2 oder 4 mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält.

Bei meinen ersten Untersuchungen über die kohlensauren Salze war mir die Bestimmung des Herrn *Gay-Lussac* von den Bestandtheilen der Kohlensäure noch unbekannt. Ich hatte diese nach den Versuchen der Herren *Allen* und *Pepys* angenommen zu 71,56 Th. Sauerstoff und 28,43 Th. Kohlenstoff. Meine Analysen wollten damit nicht recht übereinstimmen, wovon ich die Ursache mehr in meinen Versuchen als in denen der beiden englischen Naturforscher suchte. Seitdem mir aber die Analyse des Herrn *Gay-Lussac* bekannt geworden ist, glaube ich in ihr eine Bestätigung meiner Versuche zu finden, obgleich auch hier die Uebereinstimmung nicht vollkommen ist.

a) *Kohlensaures Bleioxydul.* Es wurden 10 g stark getrocknetes und noch warm gewogenes kohlensaures Bleioxydul in einem kleinen gewogenen Platintiegel geglüht; sie hinterliessen 8,35 g Bleioxydul, und hatten also 1,65 g Kohlensäure hergegeben. Wenn aber diese Säure nach der Bestimmung des Herrn *Gay-Lussac**) in 100 Theilen [**198**] 72,624 Th. Sauerstoff enthält, so kommen auf 165 Th. Kohlensäure 119,83 Th. Sauerstoff. Es enthalten aber 835 Th. Bleioxydul 59,7 Th. Sauerstoff, und es ist 59,7 × 2 = 119,4.

b) *Kohlensaurer Baryt* besteht aus 22,1 Th. Kohlensäure und 77,9 Th. Baryt (S. 169); jene enthält 16,05 Th. Sauerstoff, diese 8,14 Th. Sauerstoff. Nun ist aber 8,14 × 2 = 16,28.

c) *Kohlensaurer Kalk* besteht aus 43,6 Th. Kohlensäure und 56,4 Th. Kalk**). Diese enthalten 31,66 Th. Sauerstoff und jene 15,88 Th., welche verdoppelt 31,76 Th. geben.

d) *Kohlensaures Natron.* 10 g reines und bei der Hitze des schmelzenden Zinns getrocknetes kohlensaures Natron, in Salzsäure aufgelöst und in einem gewogenen Platintiegel abgeraucht und geglüht, haben mir 10,995 g salzsaures Natron gegeben. Da diese 58,757 g Natron enthalten, so folgt daraus ein Kohlensäure-Gehalt von 41,243 Th. in 100 Th. kohlensaurem Natron. In der Kohlensäure befinden sich aber 29,95 Th. und in dem Natron 15,077 Th. Sauerstoff, welche verdoppelt 30,15 geben.

e) *Säuerliches kohlensaures Natron.* Es wurden 5 g mit Kohlensäure völlig gesättigtes kohlensaures Natron in einem gewogenen Kolben in Salzsäure aufgelöst, wobei 2,60 g Kohlensäure entwichen. Die rückständige Auflösung eingetrocknet [**199**] und geglüht, gab 3,46 g salzsaures Natron, welche 1,85 g Natron enthalten. Das *säuerliche kohlensaure Natron* ist also aus 52 Th. Kohlensäure, 37 Th. Natron und 11 Th. Wasser zusammengesetzt. Nun enthalten 52 Th. Kohlensäure 37,74 Th. und 37 Th. Natron 9,49 Th. Sauerstoff. Es ist aber 9,49 × 4 = 37,96. Daraus folgt also, dass das Natron in diesem Salze mit *doppelt* so viel Kohlensäure als im vorhergehenden vereinigt ist.

f) Auch das Kali und das Ammoniak geben zwei Salze, in denen die Kohlensäure nach den nämlichen Verhältnissen mit

*) *Gilbert Ann. der Phys.* 1810. St. 10. S. 36.

**) Siehe meine *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, 3. H. S. 177.

der Basis verbunden ist. Ich will das *kohlensaure Ammoniak* als Beispiel anführen. Herr *Gay-Lussac* fand (*Annal.* a. a. O.), dass 100 Th. Ammoniak 127,37 Th. Kohlensäure im gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak und 254,74 Th. im säuerlichen aufnahmen. 100 Th. Ammoniak enthalten aber 46,88 Th. Sauerstoff, welche verdoppelt 93,77, und mit 4 multiplicirt 187,54 geben. Die Kohlensäure, welche im ersten Salze enthalten ist, schliesst 92,5 und die im letzten Salze enthaltene 185 Th. Sauerstoff in sich.

Alle diese Versuche, der erste ausgenommen, stimmen also darin überein, dass sie ein wenig mehr Sauerstoff in der Kohlensäure anzeigen, als die Bestimmung des Herrn *Gay-Lussac* zugiebt; die Abweichung ist aber wenig bedeutend. Fernere Versuche werden uns vielleicht belehren, worin [**200**] sie gegründet ist. — In dem Versuche mit dem kohlensauren Bleioxydul ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Kohlensäuregehalt durch ein wenig Feuchtigkeit vergrössert worden: denn wenn dieser Versuch in einer kleinen gläsernen Retorte gemacht wird, zeigt sich jedesmal im Halse der Retorte ein kleiner Anflug von Wasserdunst, der aber sogleich mit dem kohlensauren Gas verschwindet.

Wir sehen den kohlensauren Kalk, den kohlensauren Baryt, das kohlensaure Bleioxydul u. m., wie ich glaube, mit Recht als neutrale Verbindungen an. In diesem Falle müssen wir aber, um nicht inconsequent zu handeln, alle die kohlensauren Salze, wo die Kohlensäure nur doppelt so viel Sauerstoff, als die damit vereinigte Basis, enthält, also die gewöhnlichen kohlensauren Alkalien, als *neutrale*, und die mit Kohlensäure völlig gesättigten als *saure* Salze ansehen. Denn versuchen wir z. B. die Bestandtheile des neutralen kohlensauren Natrons nach dem schwefelsauren Baryt, dem schwefelsaurem Natron und dem kohlensauren Baryt zu berechnen, so giebt das Resultat das gewöhnliche kohlensaure Natron.

V. Die Phosphor-Säuren.

Die Phosphorsäure sättigt so viel Basis, dass in den phosphorsauren Salzen die Phosphorsäure (wie die Kohlensäure) genau zweimal so viel Sauerstoff als die Basis enthält.[25]

a) 4 g phosphorsaurer Baryt wurden in Salpetersäure aufgelöst und mit schwefelsaurem [**201**] Kali niedergeschlagen. Der geglühte Niederschlag betrug 4,397 g. Diese enthalten

2,888 g Baryt und zeigen 1,112 g Phosphorsäure in 4 g phosphorsaurem Baryt an. Der *phosphorsaure Baryt* besteht also aus

Phosphorsäure	27,8	100,0
Baryt	72,2	259,7
	100,0	359,7

b) Ich löste 5 g reines Blei in Salpetersäure auf, und trocknete die Auflösung ein. Das neutrale salpetersaure Bleioxydul wurde in Wasser aufgelöst und mit neutralem phosphorsauren Ammoniak niedergeschlagen; das gut ausgewaschene und geglühte phosphorsaure Bleioxydul wog 6,8 g; in der Flüssigkeit liess sich mit Schwefel-Wasserstoff keine Spur von Bleioxydul entdecken. Nun nehmen 5 g Blei 0,985 g Sauerstoff auf, um damit Oxydul zu bilden; es hatten sich also mit 5,385 g Bleioxydul 1,415 g Phosphorsäure verbunden, und das *phosphorsaure Bleioxydul* besteht aus

Phosphorsäure	20,809	100,00
Bleioxydul	79,191	380,56
	100,000	480,56

Wenn wir diese Resultate durch Berechnung prüfen, so finden sie sich bestätigt. Es sättigen 100 Th. Schwefelsäure 191,427 Th. Baryt und 279 Th. Bleioxydul; 100 Th. Phosphorsäure sättigen 259,7 Th. Baryt. Nun aber ist 191,427 : 279 = 259,7 : 378,51. Die kleine Verschiedenheit in dem gefundenen [202] Resultat von dem berechneten beträgt nur $\frac{4}{1000}$ von dem Gewicht des Bleisalzes.

Nun enthalten 380,56 Th. Bleioxydul 27,21 Th. Sauerstoff, welche mit 2 multiplicirt 54,42 geben. Nach dieser Berechnung würden also 100 Theile Phosphorsäure bestehen aus 45,58 Th. Phosphor und 54,42 Th. Sauerstoff. Der sel. *Rose* hat gefunden, dass 5 g Phosphor 5,5555 g Sauerstoff verschlucken, oder dass 100 Theile Phosphorsäure aus 47,62 Theilen Phosphor und 52,838 Theilen Sauerstoff bestehen. Wenn man sich an die, dem Phosphor beim Wiegen unvermeidlich anhängende Feuchtigkeit erinnert, so stimmt die Analyse des Herrn *Rose* mit der Berechnung sehr gut überein[*].

---

[*] Journal der Chemie und Physik 2. Bd. S. 318. *Rose* versuchte eine bestimmte Menge Phosphor in phosphorsaures Bleioxydul zu verwandeln, und erhielt von 50 Gran Phosphor 481 g phosphorsaures Bleioxydul. Nach diesem Versuch, wenn er völlig richtig wäre, sollte der Phosphor weniger als gleiche Theile Sauerstoff aufnehmen, oder

Wenn nun aber die Phosphorsäure nur 2 mal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis, von der sie gesättigt wird, wie viel Sauerstoff hat man in [203] der phosphorigen Säure zu vermuthen? Ich kenne diese Säure aus eigener Erfahrung nicht, kann also davon nichts Bestimmtes sagen. Es wäre aber möglich, dass auch sie zwei mal so viel Sauerstoff als die Basis, von der sie gesättigt wird, enthielte. In diesem Fall müssten phosphorigsaure Salze, wenn man sie in verschlossenen Gefässen erhitzt, Phosphor hergeben, und ein neutrales phosphorsaures Salz zurücklassen. Dieses ist auch nach der Angabe der Herren *Fourcroy* und *Vauquelin* der Fall, und es lässt sich wohl nicht vermuthen, dass der geschickte *Vauquelin* die überschüssige Basis übersehen haben werde, falls die phosphorigsauren Salze eine ähnliche Zerlegung in der Hitze als die schwefeligsauren Salze erlitten hätten. Die phosphorigsauren Salze müssen sich also zu dem Phosphor, wie die überoxygenirt-salzsauren Salze zu dem Sauerstoff verhalten.

VI. Die Arsenik-Säuren.

Wir haben von der Arseniksäure und der arsenigen Säure mehrere sehr gute Analysen, nach welchen jene 50 bis 56 und diese 33,33 Th. Sauerstoff gegen 100 Th. Metall enthalten, oder die Arseniksäure aus $\frac{2}{3}$ Metall und $\frac{1}{3}$ Sauerstoff und die arsenige Säure aus $\frac{3}{4}$ Metall und $\frac{1}{4}$ Sauerstoff bestehen soll. Wenn aber die Zusammensetzung der letzteren richtig bestimmt ist, so muss nach den Gesetzen, welche ich aufgefunden habe, die erstere entweder 50 oder 66 Th. Sauerstoff, d. i. $1\frac{1}{2}$ oder zweimal so viel Sauerstoff als die letztere enthalten.

[204] Um dieses näher zu untersuchen, löste ich 10 g Arsenikmetall in Salpeter-Salzsäure auf, dünstete die Auflösung ab, löste die Säure in sehr wenigem Wasser auf, und vermischte sie in einem gewogenen Platintiegel mit einer Auflösung von 30 g Bleioxyd in Salpetersäure. Diese Mischung rauchte ich bis zur Trockniss ab, und glühte sie. Der geglühte Rückstand

---

nach der Analyse des phosphorsauren Bleioxyduls, welche Herr *Rose* angeführt hat, berechnet, wäre die Phosphorsäure aus gleichen Theilen Sauerstoff und Phosphor zusammengesetzt. Es ist also zwischen den beiden Versuchen des Herrn *Rose*, nach welchen 100 Th. phosphorsaures Bleioxydul 22,3 Th. Säure enthalten, und 50 Th. Phosphor 481 Th. Bleioxydul geben, ein Widerspruch, der die Richtigkeit dieser beiden Versuche verdächtig macht.

wog 11,95 g. Also hatten 100 Th. Metall 49,5 Th. Sauerstoff aufgenommen. Der nämliche Versuch, mit 3 g Arsenik wiederholt, gab 4,5 g Arseniksäure; 100 Th. Metall hatten also 48,3 g Sauerstoff aufgenommen. Noch einmal mit 1 g Metall wiederholt gab der Versuch 1,53 g Arseniksäure. Die Versuche, welche ich auf diese Art angestellt hatte, um alles Wasser entfernt zu erhalten, gaben mir also sehr ungleiche Resultate. Theils behält in ihnen die Arseniksäure ein wenig Salzsäure zurück, welche mit dem Bleioxydul verfliegt, theils fangen die beiden freien Säuren in einer höheren Temperatur an, um das Bleioxydul zu kämpfen, wobei ein wenig von der nicht verbundenen Arseniksäure sich zersetzt und verfliegt.*) Obgleich alle diese Versuche keine bestimmten Resultate über den Sauerstoffgehalt der Arseniksäure geben, zeigen sie doch [205] hinlänglich, dass 100 Th. Metall mit 66 Th. Sauerstoff darin nicht verbunden sein können, und dass also die Arseniksäure nur $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff als die arsenige Säure enthalten muss.

Um zur wahren Kenntniss dieser beiden Säuren zu gelangen, untersuchte ich ihre Verbindungen mit dem Bleioxydul.

Arsenigsaures Bleioxydul. Ich löste 20 g Bleioxydul in Salpetersäure auf, und trocknete die Auflösung ein, um die überschüssige Säure zu entfernen. Das in Wasser aufgelöste salpetersaure Bleioxydul wurde mit arsenigsaurem Kali**) so lange versetzt, als noch ein Niederschlag erschien. Der anfangs schleimige Bodensatz wurde in der Wärme pulverig und setzte sich vollkommen ab. Auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und streng getrocknet, wog er 39,126 g. In einer kleinen Glasretorte in völliger Glühhitze geschmolzen, gab er 0,665 g Wasser und 1,651 g arsenige Säure. Es hatten also 20 g Bleioxydul 36,81 g neutrales arsenigsaures Bleioxydul gegeben. — Der nämliche Versuch wurde auf eine veränderte Weise wiederholt. Ich vermischte 5 g Bleioxydul mit 6 g arseniger Säure genau und erhitzte beide in einem gewogenen bedeckten Platin-

*) Um mich zu überzeugen, dass Arsenik keinen Wasserstoff enthält, der das Resultat vielleicht hätte können unrichtig machen, erhitzte ich Arsenikmetall mit Zinnoxyd in einer kleinen gläsernen Retorte; es zeigten sich dabei Spuren von Feuchtigkeit, die aber zu gering waren, um gewogen zu werden. Im Halse der Retorte hatte sich arsenige Säure sublimirt.

**) Durch Auflösung von weissem Arsenik in kohlensaurem Kali, bis dass die abgekühlte Auflösung arsenige Säure in Krystallen absetzte, bereitet.

tiegel, langsam [206] bis zum völligen Rothglühen. Das erhaltene arsenigsaure Blei wog 9,22 g.

Wenn nun 36,81 Th. arsenigsaures Bleioxydul 20 Th. Bleioxydul enthalten, so ist dieses Salz folgendermaassen zusammen gesetzt:

Arsenige Säure	45,667	100,000
Bleioxydul	54,333	118,977
	100,000	218,977

Wenn wir aber nach dem letztern Versuch rechnen, so werden 100 Th. Säure von 118,476 Th. Bleioxydul gesättigt. Diese beiden Versuche weichen also von einander sehr wenig ab.

Da das arsenigsaure Bleioxydul ein sehr wenig bekannter Körper ist, glaube ich einige Bemerkungen über die äusseren Charaktere desselben beifügen zu müssen. Wenn man es durch Niederschlagen bereitet hat, so ist das weisse pulverige Salz vielleicht der am stärksten elektrische Körper, den wir kennen. Wenn ich etwas davon in einem Mörser rieb, so spritzte es rings herum, und wenn ich es ausschütten wollte, so blieb es im Mörser hängen. Machte ich es los, so breitete es sich im Fallen über eine mehrere Zoll im Durchmesser haltende Fläche aus. Der Schwefel zeigt die nämlichen Erscheinungen, aber in viel geringerem Grade. Das geschmolzene Bleisalz fliesst nicht sonderlich leicht, ist durchscheinend, und behält diese Eigenschaft nach dem Erstarren. Die Farbe desselben zieht sich sehr schwach ins Gelbliche. Enthält das Bleioxydul eine Spur von Kupfer, so [207] ist das geschmolzene Salz bouteillengrün, und von gewöhnlicher Bleiglätte wird es ganz schwarz. Wird es unter Zutritt der Luft geglüht, so entbindet sich arsenigte Säure, und es bildet sich arseniksaures Bleioxydul, welches in dem geschmolzenen Salze zu Boden sinkt.

Die *arsenige Säure* lässt sich nach dem arsenigsauren Bleioxydul leicht berechnen. Meine erste Vermuthung, dass sie wie die schweflige Säure zweimal so viel Sauerstoff als die sie sättigende Basis enthalten dürfte, bestätigte sich aber nicht. Denn da 118,977 Th. Bleioxydul 8,5068 Th. Sauerstoff enthalten, so würde in diesem Falle die arsenige Säure auf 100 Th. nur 17,0136 Th. Sauerstoff gegen 83,9864 Th. Metall halten; und damit ist keine der Analysen von *Buchholz*, *Rose*, *Thénard* und *Proust* zu vereinigen. Wenn aber die arsenige

Säure dreimal so viel Sauerstoff in sich enthält als das von ihr gesättigte Bleioxydul, so ist ihre Zusammensetzung die folgende:

Arsenik	74,48	100,000
Sauerstoff	25,52	34,263
	100,00	134,263

Und diese Bestimmung trifft sehr nahe mit denen der angeführten Chemiker überein.

Arseniksaures Bleioxydul. Ich löste 10 g sehr reines geglühtes arseniksaures Bleioxydul in verdünnter Salpetersäure auf, und schlug die Auflösung mit schwefelsaurem Ammoniak nieder. Die [208] aufgehellte Flüssigkeit wurde bis zum Trocknen abgeraucht, und die trockene noch saure Masse in Wasser aufgelöst. Sie hinterliess eine nicht unbedeutende Menge schwefelsaures Bleioxydul, und noch mehr wurde durch Sättigung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der gesammelte, gut ausgewaschene und geglühte Niederschlag wog 9,559 g. Da dieses nicht mit den von *Klaproth* und *Rose* angegebenen Resultaten übereinstimmte, wiederholte ich den Versuch noch mit 6 g arseniksaurem Bleioxydul. Das erhaltene geglühte schwefelsaure Bleioxydul wog 5,731 g, stimmte also sehr nahe mit dem Resultate des vorigen Versuchs überein. Da *Klaproth* und *Rose* die Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyduls in der Mischung dieser beiden Säuren nicht bemerkt haben, so war wohl dieses die Ursache, warum sie einen geringeren Bleigehalt, als ich, fanden. Denn als ich 10 g arseniksaures Bleioxydul, ohne die überschüssige Säure zu sättigen, mit schwefelsaurem Natron zerlegte, erhielt ich nur 0,012 g geglühtes schwefelsaures Bleioxydul, welches mit der Angabe der genannten Chemiker genau übereinstimmt. — Das *arseniksaure Bleioxydul* besteht also dem Angeführten zufolge aus

Arseniksäure	29,6317	100,0
Bleioxydul	70,3683	237,5
	100,0000	337,5*)

*) Es schien mir wahrscheinlich, dass es auch ein *saures arseniksaures Blei* gebe, worin 100 Th. Säure nur mit der Hälfte so viel Basis als im neutralen vereinigt seien, das Blei also doppelt so viel Arsenik als im neutralen in sich aufnehme; und in einem solchen sauren Salze würde das nämliche Verhältniss zwischen Säure und Basis, als im neutralen arsenigsauren Bleioxydule stattfinden. Ich löste daher arseniksaures Bleioxydul in Salpetersäure auf, dunstete

[209] Die *Arseniksäure*. Als ich die Zusammensetzung der Arseniksäure nach diesen Datis berechnen wollte, glaubte ich anfangs die Arseniksäure werde nicht weniger als dreimal so viel Sauerstoff als das damit neutralisirte Bleioxydul enthalten: dann hätte sie aber mehr als zur Hälfte aus Sauerstoff bestehen müssen. Sie konnte also nur zweimal den Sauerstoff der Basis enthalten; denn 237,52 Th. Bleioxydul schliessen 16,981 Th. Sauerstoff in sich und es ist 16,981 × 2 = 33,962. Die Arseniksäure ist nach dieser Berechnung zusammengesetzt aus

Arsenik	66,038	100,000
Sauerstoff	33.962	51,428
	100,000	151,428

Nun aber nehmen 100 Th. metallischer Arsenik 34,263 Th. Sauerstoff in sich auf, um zur arsenigen Säure zu werden, und es ist $34,263 \times 1\frac{1}{2} = 51,3945$, [210] eine Zahl, welche nur um 0,0335 von der für den Sauerstoffgehalt der Arseniksäure gefundenen abweicht. Die Arseniksäure folgt also der nämlichen Vermehrungsstufe wie die Schwefelsäure, die oxygenirte Salzsäure, das Eisenoxyd und das Bleioxyd (die Mennige). ([26])

Aber welche Verschiedenheiten selbst mitten unter diesen Analogien? Die schwefligsauren Salze nehmen Sauerstoff auf, ohne die innere Zusammensetzung zu verändern, und werden dadurch schwefelsaure Salze. Die phosphorigsauren Salze geben einen Theil von ihrem Phosphor her, damit er Phosphorsäure werde, und die überoxygenirt-salzsauren Salze einen Theil von ihrem Sauerstoff, um in salzsaure Salze überzugehen. Die arseniksauren Salze werden dagegen im Feuer nur durch Zutritt von Sauerstoff verändert, weil sie mehr Arsenik und mehr Sauerstoff als die arseniksauren Salze enthalten. Kann aber ein Theil von der darin befindlichen arsenigen Säure sich höher oxydiren, so drängt sie einen andern Theil, der mit der verbrannten ein gleiches Gewicht hat, aus der Mischung aus. Dieses

---

die Auflösung langsam bis zum Krystallisiren ab, und sammelte das Salz. Dieses Salz war aber nicht das, welches ich vermuthet hatte, sondern eine doppelte Vereinigung von arseniksaurem und salpetersaurem Bleioxydul. Es wurde vom Wasser zersetzt; das salpetersaure Bleioxydul löste sich auf, die Krystalle verloren ihre Durchsichtigkeit, und das arseniksaure Bleioxydul fiel als ein weisses Pulver zu Boden. Ein saures arseniksaures Bleisalz scheint also nicht existiren zu können.

sind Erscheinungen, welche wir, ohne dass wir nöthig gehabt hätten, sie zu sehen, aus den im Vorhergehenden angeführten Ansichten im Voraus hätten berechnen können. — Es ist bemerkenswerth, dass keine von diesen doppelten Säuren des nämlichen Radikals demselben Gesetze in Ansehung der Sättigungs-Capacität der Basen unterworfen ist. Die Schwefelsäure enthält [211] im Verhältniss gegen die von ihr gesättigte Basis die Hälfte Sauerstoff mehr, als die schweflige Säure. Die Menge von phosphoriger und von Phosphorsäure, welche einerlei Basis sättigen, enthalten dagegen gleiche Theile Sauerstoff; die arsenige Säure enthält in Beziehung auf die sie sättigende Basis die Hälfte Sauerstoff mehr als die Arseniksäure, indess die überoxygenirte Salzsäure, wie wir sehen werden, dreimal mehr Sauerstoff gegen die von ihr gesättigte Basis als die Salzsäure enthält.

Die *Arsenik-Metalle.* Sowohl in den schwefligsauren als in den schwefelsauren Salzen ist das Metall im *Minimum* mit Schwefel verbunden; die sauren schwefelsauren Salze enthalten dagegen die Schwefelverbindung im *Maximum.* Die phosphorigsauren Salze entsprechen solchen Verbindungen, wo der Phosphor entweder $1\frac{1}{2}$mal oder zweimal so viel beträgt, als in den Phosphor-Verbindungen im *Minimum*, je nachdem die Menge der Phosphorsäure, welche eine Basis sättigt, $1\frac{1}{2}$ oder zweimal so viel Sauerstoff als die die Basis sättigende Menge von phosphoriger Säure enthält. Die phosphorsauren Salze werden aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Phosphor-Metall im *Minimum* gebildet. Man sollte glauben, das Nämliche fände auch mit den zwei Arten arseniksaurer Salze statt. Wenn man aber nach den beiden Bleisalzen die Menge von Arsenik berechnet, welche mit 100 Th. Blei in dem einen und dem andern Fall vereinigt ist, so findet man, dass [212] 100 Th. Blei im arsenigsauren Blei 67,578 und im arseniksauren Blei 29,943 Th. Arsenik aufnehmen. Dieses ist weniger als die Hälfte von jenem, und zwar fehlt, da $29{,}943 \times 2 = 59{,}886$ ist, genau so viel, als das Blei an Sauerstoff aufnimmt, nämlich 7,7 Th. auf 100 Th. Blei. Wenn die angeführte Beobachtung richtig ist, dass die arsenige Säure $\frac{2}{3}$ soviel Sauerstoff als die Arseniksäure enthält, und dass sie eine Menge von Basis sättigt, welche $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als sie selbst enthält, so kann in der That in den arsenigsauren Salzen niemals doppelt so viel Arsenik gegen das Blei, wie in den arseniksauren Salzen gefunden werden. Dieses erregte bei mir gegen die Richtigkeit der Versuche Misstrauen;

sie haben mir aber bei Wiederholung derselben das nämliche Resultat gegeben. Da überdies ein anderes Gesetz für die Sättigungs-Capacität der Säuren eine sehr grosse Verschiedenheit in den Resultaten voraussetzt, so scheint es mir ausgemacht zu sein, dass ein kleiner Fehler in den Versuchen keinen wesentlichen Einfluss auf die hier gezogenen Schlussfolgen haben kann.

Es ist indess wohl nicht zu bezweifeln, dass der Arsenik sich mit den Metallen, ganz wie der Schwefel, in bestimmten Verhältnissen verbindet; denn in den natürlichen Arsenik-Metallen, z. B. im Arsenik-Kobalt oder im Arsenik-Eisen sind Arsenik und Kobalt, sowie Arsenik und Eisen, offenbar immer in demselben Verhältniss mit einander vereinigt. Wenn aber der Arsenik nicht [213] die nämlichen Vermehrungsstufen mit den Metallen, wie mit dem Sauerstoff befolgt, so müssen Abweichungen dieser Art eintreten, ganz so, wie ich das bei dem Schwefel und Eisen im basischen schwefelsauren Eisenoxyd gezeigt habe (S. 38 dieser Ausgabe). Diese Abweichungen aber werden vielleicht eines Tages Abweichungen zu sein aufhören, wenn wir die niedrigsten Verbindungsstufen werden kennen gelernt haben.

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass auch die übrigen Metalle mit einander in bestimmten Verhältnissen sich vereinigen, obgleich die Möglichkeit, die meisten in allen Verhältnissen zusammenzuschmelzen, uns bis jetzt die bestimmten chemischen Verbindungen verborgen haben. Das Kalium z. B. krystallisirt mit dem Quecksilber in zwei bestimmten Verhältnissen, von denen das eine doppelt so viel Kalium gegen das Quecksilber, als das andere enthält. Der Dianenbaum ist die nämliche Zusammensetzung von Quecksilber und Silber. Wird eine Mischung von Zink und Kupfer in Destillirgefässen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so lässt sie einen Theil Zink fahren, der übrige Zink aber kann, so lange die Luft keinen Zutritt hat, nicht vom Kupfer sich abscheiden. Wenn man Zink destillirt, um es zu reinigen, bleiben Zinklegirungen zurück, von welchen das Zink nicht verflüchtigt werden kann. Alles dieses deutet auf bestimmte Verbindungs-Verhältnisse auch zwischen den Metallen, welche sich nach allen [214] Verhältnissen mischen lassen. Diese Verbindungs-Verhältnisse werden wir in Zukunft nach den Oxydulen berechnen können; denn die Metalle müssen sich entweder in solchen Verhältnissen mit einander verbinden, dass sie gleiche Theile Sauerstoff aufzunehmen vermögen, oder dass das am

mindesten negative von beiden zwei-, drei-, viermal so viel Sauerstoff als das am meisten negative aufnehmen kann*). Ich hatte mir vorgesetzt, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand vorzunehmen, da aber hinlängliche Genauigkeit in diesem Fall weit schwieriger zu erreichen ist, die Versuche selbst kostspielig und zeitraubend sind, und die Richtigkeit der Sache ohnehin sehr leicht einzusehen ist, bin ich von diesem Vorhaben abgestanden.

Das *Arsenikoxydul.* Es war mir wahrscheinlich, dass der Arsenik, welcher in seinen Oxydationsstufen dem Schwefel ähnlich ist, auch ein Oxydul habe, dessen Sauerstoffgehalt der sechste Theil von dem der Arseniksäure sei, das ist, worin 100 Th. Metall mit 8,57 Th. Sauerstoff vereinigt waren. Ich mischte daher 10 g geschmolzenes [**215**] salzsaures Bleioxydul mit 6 g metallischen Arsenik, und glühete die Mischung in einer kleinen Glasretorte. Der Arsenik sublimirte sich metallisch, und das salzsaure Bleioxydul blieb unzerlegt zurück. Es scheint also, dass der Arsenik kein mit der Salzsäure verbindungsfähiges Oxyd geben kann.

Jeder Chemiker weiss aber, dass der Arsenik in der Luft zu einem schwarzen Pulver zerfällt, das nicht mehr metallisch ist, und also ein Arsenikoxyd darstellen muss. Ich setzte daher zwei Gramm sehr fein gepulverten Arsenik in einer kleinen mit Papier bedeckten Glasschale zwei Monate lang auf dem Stubenofen einer Temperatur zwischen 30° und 40° aus, wog sie von Zeit zu Zeit, und rührte das Pulver jedes Mal um. Nach Verlauf von zwei Monaten war die Masse in ein schwärzlich braunes Pulver verwandelt und hatte 0,162 g an Gewicht zugenommen. Während des letzten Monats nahm sie nur 0,0075 g zu, wobei sie stehen blieb. 100 Th. Arsenik hatten sich also mit 8,175 Th. Sauerstoff verbunden. Dieses ist aber so nahe $\frac{1}{6}$ von dem Sauerstoffgehalt der Arseniksäure, dass der Unterschied nicht mehr als ein halbes Tausendtheil von dem Gewicht des Arsenik-

*) Es ist leicht einzusehen, dass, da die Erdarten als Metalloxyde betrachtet werden müssen, dieses nach der oben angeführten Regel auch von den Verbindungen der Erdarten und der Metalloxyde in den krystallisirten, d. i. in allen durch chemische Verwandtschaft gebildeten Mineralien gelten muss; so dass der Sauerstoff auch in ihnen die Proportion in der Verbindung bestimmt. Alle Analysen der Mineralien müssen also nach dieser Ansicht wiederholt und geprüft werden.

oxyduls beträgt, und giebt also einen neuen Beweis ab, dass die Multipla nach $1\frac{1}{2}$ nur scheinbar sind, und wirkliche Multipla mit 6,12 u. f. darstellen. Das Arsenikoxydul reducirt sich in der Hitze, und giebt metallischen Arsenik und arsenige Säure.

[216] VII. Die Scheliumsäure (27) und die Molybdänsäure.

Da ich mit diesen Säuren eigene Versuche anzustellen keine Gelegenheit gehabt habe, werde ich sie nur nach den Analysen der Herren *Bucholz* und *Klaproth* berechnen. *Klaproth* (Beiträge 3. B. S. 47) fand, dass 100 Th. *scheliumsaurer Kalk* 32 Th. kohlensauren Kalk und 77,75 Th. Scheliumsäure gaben. Diese 32 Th. kohlensaurer Kalk enthalten 18,05 Th. Kalk. worin sich 4,0719 Th. Sauerstoff befinden. Werden diese mit 4 multiplicirt, so geben sie 16,2876; und wenn so viel Sauerstoff in 77,75 Th. Scheliumsäure enthalten ist, so besteht diese Säure aus 79,1 Th. Metall und 20,9 Th. Sauerstoff. *Bucholz* fand diese Säure aus 80 Th. Metall und 20 Th. Sauerstoff zusammengesetzt.

100 Gran *molybdänsaures Bleioxydul* gaben in *Klaproth*'s Analyse (Beiträge 2. Th. S. 274) $74\frac{1}{2}$ Gran salzsaures Bleioxydul. Dieses enthält 59,9 g Bleioxydul, mit 4,282 g Sauerstoff, welche mit 3 multiplicirt 12.846 geben. Das Molybdänsalz lieferte 34,25 Th. Säure, und enthielt diese 12,846 Th. Sauerstoff, so muss die Molybdänsäure aus 65,5 Th. Metall und 34,5 Th. Sauerstoff bestehn. *Bucholz* fand diese Säure zusammengesetzt aus 66,37 Th. Metall und 33,33 Th. Sauerstoff.

Die diesen beiden Berechnungen zum Grunde liegenden Analysen sind nicht völlig genau; der kleinen Abweichung ungeachtet dienen daher [217] diese Resultate als vollwichtige neue Beweise für das Naturgesetz, welches ich hier zu enthüllen bemüht gewesen bin.

Da alle Säuren, deren Zusammensetzung wir einigermaassen kennen, der angeführten Regel gehorchen, so können wir, glaube ich, mit Sicherheit die nämliche Berechnung anwenden, um die Zusammensetzung auch von den Säuren aufzufinden, welche wir durch directe Versuche nicht analysiren können. Es wird mir daher erlaubt sein, dieses Gesetz auf die *Salzsäure* und auf die *Säuren mit zusammengesetztem Radikal* auszudehnen. In den letzten werden wir den Uebergang von der unorganischen zu der organischen Natur sehen, mit Modificationen der nämlichen Gesetze, welche die Natur in beiden befolgt.

VIII. Die Salzsäure und die überoxygenirte Salzsäure.

Die Salzsäure enthält Sauerstoff, und zwar so viel, dass in den salzsauren Salzen sich in ihr zweimal so viel Sauerstoff, als in der Basis befindet. In den überoxygenirt salzsauren Salzen enthält die Säure achtmal so viel Sauerstoff als die Basis, und lässt im Feuer sechsmal so viel Sauerstoff, als die Basis enthält, entweichen. ([28])

Ich setzte 4 g überoxygenirt-salzsaures Kali, das ich auf einer heissen Sandkapelle sehr schnell getrocknet hatte, in einer kleinen gewogenen Retorte einer höheren Temperatur aus, leitete das entweichende Sauerstoffgas durch eine mit salzsaurem Kalke gefüllte Glasröhre, deren [218] Gewicht genau bestimmt war, und endigte den Versuch erst, als kein Sauerstoffgas mehr entwich, und die Retorte glühte. Die kleine Retorte hatte 1,5525 g an Gewicht verloren. Während der ganzen Operation war keine Spur von Feuchtigkeit in dem Halse zu entdecken: in dem Gewölbe hatte sich aber ein vielleicht mechanisch mit aufwärts geführtes Sublimat angelegt, welches genau 0,01 g wog, und noch unzerlegtes überoxygenirt-salzsaures Kali war. Die mit salzsaurem Kalke gefüllte Glasröhre hatte, nachdem das Sauerstoffgas mit einem recht trockenen Beutel von Kautschuk herausgeblasen war, 0,005 g am Gewichte zugenommen. Der Verlust an Sauerstoffgas betrug also 1,5475 g. Die in der Retorte gebliebene Salzmasse wog 2,4375 g und musste, der Analyse des salzsauren Kali (S. 170) zu Folge, aus 0,8913 g Salzsäure und 1,5642 g Kali bestehen. Es waren also 0,8913 g Salzsäure mit 1,5475 g Sauerstoff in Verbindung gewesen, welches auf 100 Th. Salzsäure 173,62 Th. Sauerstoff giebt. Da nun die oxygenirte Salzsäure (nach *Davy* und *Gay-Lussac*) so vielen Sauerstoff enthält, als die gewöhnliche Salzsäure in den Basen, welche sie sättigt, erheischt, und also 100 Th. Salzsäure 29,154 Th. Sauerstoff aufnehmen, um die oxygenirte Salzsäure zu bilden, — so müsste die Zahl 173,62 ein Vielfaches von 29,154 nach einer ganzen Zahl sein. Wirklich ist $29{,}154 \times 6 = 176{,}724$, welches nur um 3,1 von dem [219] Versuche abweicht. Wir können also diesen Versuch als einen Beweis ansehen, dass das überoxygenirt-salzsaure Kali sechsmal so viel Sauerstoff im Feuer hergiebt, als der Sauerstoffgehalt des darin befindlichen Kali beträgt*), welches also auch mit allen andern

*) Wenn man weiss, wie schwer es hält, das überoxygenirt-salzsaure Kali ganz von gemeinem salzsaurem Kali zu befreien, und

neutralen Salzen der überoxygenirten Salzsäure eintreffen muss.

In welchem Verhältnisse steht nun aber der in der rückständigen Salzsäure befindliche Sauerstoff zu dem des Kali und zu dem als Gas entwichenen Sauerstoff? Er muss, nach der Analogie mit den übrigen Säuren zu urtheilen, ein Multiplum nach 2 oder 3 u. s. f. von dem Sauerstoffe des Kali ausmachen. Dass hier 3 der höchste Multiplicator ist, geht daraus hervor, dass alle andern eine grössere Summe geben, als das Gewicht der Säure beträgt. Dass aber auch 3 nicht der richtige Multiplicator sein kann, zeigt sich leicht daraus, dass in diesem Falle die Säure aus 11,64 Th. Basis und 88,36 Th. Sauerstoff zusammengesetzt und die bekannten Oxydationsgrade davon Multipla nach $1\frac{1}{3}$ und 3 sein müssten, welches ganz gegen das bis jetzt gefundene Progressions-Verhältniss ist. Die Salzsäure kann also nur zweimal so viel Sauerstoff als die Basis, von der sie gesättigt [220] wird, enthalten, und sie muss also aus 41,092 Th. Basis und 58,908 Th. Sauerstoff zusammengesetzt sein*).

Wie man sieht, lassen sich diese Stufen folgendermaassen ausdrücken: 1, $1\frac{1}{2}$, 4; dabei vermissen wir aber das dritte Glied, oder das Multiplum nach 2. Dürften wir nach Analogie mit dem Schwefel schliessen, dass das Multiplum nach $1\frac{1}{2}$, auch hier ein wahres Multiplum nach 6 von einer niedrigern Oxydationsstufe sei, so müssen in jenem fehlenden hypothetischen Oxydul des Salzsäure-Radikals 100 Th. Radikal mit 35,843 Th. Sauerstoff vereinigt sein. Vielleicht werden wir eine Verbindung dieser Art mit der Zeit in dem Salzäther entdecken. Denn es ist wahrscheinlicher, dass ein Oxyd in denselben eingeht, ganz wie das Stickstoffoxyd in den Salpeteräther, als dass die Säure von den Bestandtheilen des Aethers mit grösserer Kraft gehalten sein sollte, als von den stärksten Basen. Nach dem Gesagten ist die Zusammensetzung der Salzsäuren, wie folgt:

---

wie wenig vom letztern erfordert wird, um das Resultat ungenau zu machen, so sieht man leicht ein, dass Unvollkommenheit der Versuche und nicht Unrichtigkeit der Regeln hier an den Abweichungen Schuld haben.

*) Da die Zusammensetzung des salzsauren Silbers nur bis auf ein Tausendtheil genau ist, so könnte dadurch diese Bestimmung um 1 Procent verändert werden, und der Sauerstoffgehalt so viel grösser und der Gehalt an Basis so viel kleiner sein; eine mögliche Unrichtigkeit, von der ich hier ganz absehe, indem ich die Oxydationsgrade des Salzsäure-Radikals aufsuche.

a) Die gemeine Salzsäure:

Radikal	41,098	100,0000
Sauerstoff	58,902	143,3633
	100,000	243,3633

[221] *b) Die oxygenirte Salzsäure:*

Radikal	31,742	100,00	Salzsäure	77,232	100,000
Sauerstoff	68.258	215,06	Sauerstoff	22,768	29,454
	100,000	315,06		100,000	129,454

c) Die überoxygenirte Salzsäure:

Radikal	14,85	100,000	Salzsäure	36,14	100,000
Sauerstoff	85,15	573,429	Sauerstoff	63,86	176,224
	100,00	673,429		100,00	276,224

Um den vermissten Oxydationsgrad zwischen der oxygenirten und der überoxygenirten Salzsäure aufzufinden, beschloss ich, die Zerlegung des *überoxygenirt-salzsauren Ammoniaks* näher zu untersuchen. Ich hatte vor einigen Jahren, als ich noch mit Methoden, das Ammoniak durch chemische Mittel zu zerlegen, beschäftigt war, das salzsaure Ammoniak durch eine Auflösung von überoxygenirt-salzsaurem Kalke in einem gewogenen Apparate zu zerlegen, und durch den Gewichtsverlust die Menge von entwichenem Stickgas zu bestimmen versucht, ich fand aber, dass zur Zerlegung des Salzes ein Ueberschuss an Säure erfordert wurde, und der Apparat verlor dabei sehr ungleiche Mengen eines Gas, welches den Geruch von oxygenirter Salzsäure in hohem Grade besass. Da ich für meinen damaligen Gegenstand kein anwendbares Resultat aus diesen Versuchen erhalten konnte, gab ich sie auf. Als ich aber anfing, über die Zusammensetzung des Ammoniaks und der Salzsäure Berechnungen anzustellen, fand ich, dass das überoxygenirt-salzsaure Ammoniak [222] so zusammengesetzt sein muss, dass die überschüssige Menge des Sauerstoffs der Säure doppelt so viel als zur Wasserbildung mit dem Ammoniak nöthig wäre, beträgt. Und da dieses Salz, wie Herr *Chenevix* angiebt, sich schon wenige Augenblicke nach dem Entstehen zu zerlegen beginnt, so musste es nebst Wasser und Stickgas eine *neue Oxydationsstufe* der Salzsäure hervorbringen, worin 100 Th. Radikal mit 358,366 Th. Sauerstoff verbunden sind (d. i. ein Multiplum nach $2\frac{1}{2}$), was mir aber sehr unwahrscheinlich schien.

Aber es konnte wohl auch Wasser, Stickstoff, Stickstoffoxydul und die fehlende Oxydationsstufe des Salzsäure-Radikals hervorbringen. Ich vermischte daher eine Auflösung von überoxygenirt-salzsaurem Kali mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche beide völlig neutral waren, und kochte sie in einer Retorte mit vorgelegtem Gasapparate einige Zeit lang; es entband sich aber kein Gas, und das noch rückständige Gas war nicht verändert. Wenn ich ein wenig Salzsäure zusetzte, entstand ein Aufbrausen und die Mischung wurde gelb, wobei sich Stickgas und oxygenirte Salzsäure entbanden. Wurde die neutrale Mischung gelinde abgedampft, so schoss daraus überoxygenirt-salzsaures Kali an, und das schwefelsaure Ammoniak efflorescirte, nach Gewohnheit, auf das Gefäss rings herum. Es scheint also, dass diese beiden Salze einander nicht zerlegen. Da ich das überoxygenirt-salzsaure Ammoniak [223] nach der Methode des Herrn *Chenevix* zu bereiten versuchte, fand ich, dass zwischen neutralen Salzen keine Zerlegung statt findet, und dass nur, wenn die Säure oder das Alkali vorwalten, eine Zerlegung entstehen kann. Ein Ueberschuss von Ammoniak entbindet Stickgas und das Oxymuriat wird in gewöhnliches Muriat verwandelt. Ueberschuss an Säure entbindet oxygenirte Salzsäure und Stickgas. Dieses scheint also zu beweisen, dass weder das überoxygenirte salzsaure Ammoniak, noch die gesuchte Oxydationsstufe der Salzsäure (zum wenigsten im isolirten Zustande) existiren kann.

Resultat.

Vergleicht man das, was ich in dieser Abhandlung auseinandergesetzt habe, mit unserer gewöhnlichen Erfahrung, so scheint mir dadurch für die unorganische Natur folgendes *Gesetz der Bildung* begründet zu werden:

»*In einer chemischen Verbindung von zwei oder mehreren oxydirten Körpern* (mag sie aus Säuren mit Säuren, oder aus Säuren mit Basen, oder aus Basen mit Basen bestehen) *ist der Sauerstoff der in grösserer Menge gegenwärtigen Körper ein Multiplum nach einer ganzen Zahl* (d. i. *nach* 1, 2, 3, 4 u. s. f.) *von dem Sauerstoffe des in geringerer Menge gegenwärtigen Körpers; und in jeder chemischen Verbindung zwischen zwei* [224] *brennbaren Körpern sind diese in solchem Verhältnisse vorhanden, dass, wenn die Verbindung oxygenirt wird, eine neue*

*Zusammensetzung entsteht, welche nach dem eben angeführten Gesetze gebildet ist.«**)

Um nicht unrichtig verstanden zu werden, stehe hier vorläufig aus den die organische Natur betreffenden Fortsetzungen meiner Versuche das *Princip für die Bildung der organischen Producte*. Es lautet:

»*In den organischen Producten sind zwei, drei oder mehrere brennbare Körper gemeinschaftlich vereinigt um eine Portion Sauerstoff, welche nur zur Oxygenation eines einzigen von ihnen hinreicht, und diese Zusammensetzung kann nicht in nähere Bestandtheile getrennt oder daraus zusammengesetzt werden.*«

Diese Verbindungsart gehört der organischen Natur so ausschliessend, dass wenn dergleichen [225] Verbindungen in der unorganischen Natur vorkommen, wir ihnen immer einen organischen Ursprung zuschreiben, und so viel ich weiss, kennen wir nur zwei Beispiele, wo wir aus ganz unorganischen Körpern Producte, die nach diesem Principe gebildet sind, hervorzubringen vermögen**). Da die unorganische Natur eines Theils aus brennbaren Körpern ohne Sauerstoff, und andern Theils aus oxygenirten Körpern besteht, so hat in den letzteren ein jeder brennbarer Körper seine Portion Sauerstoff, die ihm ausschliessend gehört, und die ihm folgt, wenn er von den andern abgesondert wird. Die organischen Producte sind aber, obgleich sie niemals ohne Sauerstoff existiren, doch alle verbrennlich, weil der Sauerstoff, wenn er gleich dem einen nicht mehr als dem andern angehört, doch nur hinreicht, einen einzigen von

*) Ich habe im Vorhergehenden geäussert, dass die krystallisirten Fossilien nach diesem Gesetze gebildet sein müssen. Dieses muss also auch für das *Krystallwasser der Salze* gelten. So habe ich gefunden, dass der Sauerstoff des Krystallwassers entweder ein *Multiplum* oder (wiewohl selten) ein *Submultiplum* nach ganzen Zahlen (1, 2, 3, 4 u. s. f.) von dem der Salz-Basis ist. Im säuerlichen kohlens. Natron und im salzsauren Ammoniak enthalten das Wasser und die Basis gleiche Sauerstoffmengen. Im schwefelsauren Kalke, im salzsauren Baryte und im schwefelsauren Ammoniak ist die im Krystallwasser enthaltene Sauerstoffmenge die 2fache von der in der Basis. Im schwefelsauren Eisenoxydul enthält das Krystallwasser 7 mal, und im phosphorsauren, schwefelsauren und kohlensauren Natron enthält es 10 mal so viel Sauerstoff als die Basis.

**) *Hatchet*'s artificieller Gerbestoff, und der artificielle Extractivstoff. Siehe meine Analyse des Roheisens, in *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi*, 3. H. S. 132.

den brennbaren Körpern, aus denen sie zusammengesetzt sind, auf eine bestimmte Oxydationsstufe, die dazu noch sehr selten die höchste ist, zu versetzen. (29)

Hiermit ist denn auch (im Vorbeigehen zu bemerken) die Ueberschrift dieses Aufsatzes gerechtfertigt: *Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die* [226] *Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind.* Mancher Leser wird sich überzeugt glauben, dass die nämlichen Gesetze für beiden Arten von Naturkörpern gelten müssen. Aus dem Angeführten sieht man aber, dass es eine bestimmte Modification in den Principien für beide giebt. Ich werde mich bemühen, in den Fortsetzungen dieser Versuche das letztgenannte Princip für die Bildung organischer Producte näher auseinanderzusetzen und zu bewähren.

---

[162] Die Salpetersäure und die salpetersauren Salze, als Beweis, dass der Stickstoff nicht chemisch einfach ist.

In meiner Abhandlung und in der ersten Fortsetzung derselben glaube ich die Lehre völlig bewiesen zu haben, dass alle Salze nach einem solchen [163] Verhältnisse aus Säure und Basis zusammengesetzt sind, dass der in der Säure enthaltene Sauerstoff ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem in der Basis enthaltenen Sauerstoff ist. Bei diesen Erörterungen ist indess von der Salpetersäure noch nicht die Rede gewesen. Ich wollte die Analyse der salpetersauren Salze nicht eher als bei meinen Untersuchungen der thierischen Substanzen bekannt machen; sie reihen sich indess besser hier an, da sie theils den erwähnten Satz bestätigen, theils als ein Nachtrag zu meinen Beweisen dienen können, dass der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper ist; ein Beweis, welchen ich in der ersten Fortsetzung meiner Abhandlung geführt habe.

I. Die Salpetersäure.

Versuch, ihre Zusammensetzung durch die Sättigungs-Capacität zu bestimmen.

Eine grosse Schwierigkeit bei dieser Untersuchung liegt darin, dass die salpetersauren Salze ihres Krystallwassers nicht beraubt

werden können, ohne dass ein grösserer oder kleinerer Theil von der Säure sich zersetzt, daher man von der rückständigen Menge der Basis nicht mit Sicherheit auf [164] die der Säure schliessen kann: ein Umstand, der mich sehr lange von dieser Untersuchung abhielt. Da es aber für die Beurtheilung meiner Analysen der thierischen Körper nothwendig wurde, auszumitteln, in wiefern der Stickstoff, durch seine modificirten elektrischen Eigenschaften, als ein einfacher Körper angesehen werden könne, entschloss ich mich zu versuchen, diese Schwierigkeiten zu übersteigen, und das ist mir weit über meine Hoffnung gelungen. Die salpetersauren Salze, welche ich zu dieser Untersuchung wählte, waren *salpetersaurer Baryt*, *salpetersaures Bleioxydul* und *salpetersaures Ammoniak*.

Salpetersaurer Baryt.

Um dieses Salz völlig rein zu erhalten, erhitzte ich es in einem silbernen Tiegel bis zum Glühen, löste es dann in Wasser auf, filtrirte die Auflösung, sättigte sie mit reiner Salpetersäure, und dampfte sie bis zur Krystallisation ab. Um ferner das Krystallwasser zu bestimmen, welches ich in dem Salze vermuthete, brachte ich 10 g in eine kleine gewogene Retorte, welcher eine mit salzsaurem Kalk gefüllte und ebenfalls gewogene gläserne Röhre, statt Vorlage, angepasst war. Der salpetersaure Baryt knisterte in der Hitze und zersprang zu einem feinen Pulver. Ich erhitzte ihn, bis das geschmolzene Salz Sauerstoffgas zu entbinden anfing. Die Retorte hatte nun 0,052 g an Gewicht verloren, und die Röhre 0,046 g an Gewicht [165] zugenommen. Ich habe gezeigt, dass das Wasser, welches ein Salz durch Knistern verliert, kein Krystallwasser sein kann, sondern in den Krystallen nur mechanisch eingeschlossen ist; es kann daher durch das Pulvern und Trocknen an einem warmen Orte sehr leicht entfernt werden. Es ist auch aus den dort angeführten Ursachen zu vermuthen, dass die Krystalle, welche in der Hitze verknistern, kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Ich sehe dieses Verhalten des salpetersauren Baryts also als einen Beweis an, dass er kein Krystallwasser enthält.

Es wurden 10 g feingepulverter und sehr stark getrockneter salpetersaurer Baryt in einem gewogenen Platintiegel in Wasser aufgelöst, und mit Schwefelsäure niedergeschlagen; die Mischung wurde darauf eingetrocknet und geglüht. Der geglühte schwefelsaure Baryt wog 8,867 g, und nach der *Ann.* B. 8. S. 169

mitgetheilten Analyse*) enthielt er 5,825 Th. Baryt. Folglich hatten 100 Th. Salpetersäure 140 Th. Baryt, worin sich 14,64 Th. Sauerstoff befinden, gesättigt.

Zehn andre Gramm salpetersaurer Baryt wurden in Wasser aufgelöst und mit schwefelsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wog nach völligem Ausglühen 8,907 g. Diese enthalten 5,846 Th. Baryt, und 100 Th. *Salpetersäure* [166] sättigen hiernach 140,73 Th. *Baryt*, worin sich 14,73 Th. *Sauerstoff* befinden.

Salpetersaures Bleioxydul.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei dem vorhergehenden Salze, in Ansehung des Wassergehalts, berechtigen auch bei diesem Salze zu dem Schlusse, dass es kein Krystallwasser enthält.

Zwanzig Gramm feingepulvertes und sehr stark getrocknetes salpetersaures Bleioxydul in einem gewogenen Platintiegel geglüht, gaben 13,445 g Bleioxydul. Es enthalten also 100 Th. von diesem Salze 67,2225 Th. Bleioxydul und 32,7775 Th. Salpetersäure; oder 100 Th. *Salpetersäure* sättigen 205,1 Th. *Bleioxydul*, welche 14,66 Th. *Sauerstoff* enthalten.

Diese beiden Versuche scheinen zu beweisen, dass 100 Th. Salpetersäure so viel Basis sättigen, als $14\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff enthält. Ist aber diese Säure zusammengesetzt aus 30,5 Th. Stickstoff und 69,5 Th. Sauerstoff, wie Herr *Gay-Lussac* in seiner Abhandlung über die Verbindungen der gasförmigen Körper eines mit dem andern (*Gilb.* Annal. d. Phys. 1810. St. 9. S. 6 f.) darthut, so ist ihre Sauerstoffmenge (69,5) kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von 14,66, sondern fällt zwischen dem 4fachen und dem 5fachen dieser letzteren Zahl. Betrachtet man dagegen die Salpetersäure als aus [167] 100 Th. Ammoniak und 62 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, wie ich (*Ann.* B. 8. S. 186) gethan habe, oder in 100 Th. aus 13,12 Th. Ammonium und 86,88 Th. Sauerstoff, so hat man allerdings $14{,}66 \times 6 = 87{,}9$, und dann enthält also die Salpetersäure 6 Mal so viel Sauerstoff, als die Basis, wovon sie gesättigt wird. Der kleine Unterschied von 1 Procent zwischen der nach der Zusammensetzung der Basis und der nach der Wiegung der Gasarten gemachten Bestimmung findet, wie wir gesehen haben, auch bei der Kohlensäure statt, und beruht also nicht auf Irrthum im Princip, sondern auf

*) S. 92 dieser Ausgabe.

einem kleinen Fehler in den Zahlen, auf welchen die Berechnung gegründet ist.

Vielleicht macht man mir den Vorwurf, dass, wenngleich die hier analysirten Salze kein Krystallwasser durch das Verknistern hergegeben haben, sie doch das Krystallwasser so fest können gehalten haben, dass es nicht eher als mit der Säure sich abschied; und gesetzt, sie enthielten gerade so viel Krystallwasser, dass der Sauerstoff desselben dem der Basis gleich wäre, so würde die rückständige Salpetersäure, als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, nicht ganz 4 Mal so viel Sauerstoff, und als aus Ammonium und Sauerstoff [168] zusammengesetzt angesehen, genau 5 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten. Ich will diesen Einwurf an dem folgenden Salze prüfen.

Salpetersaures Ammoniak.

Dieses Salz müsste nach der letztgenannten Ansicht so zusammengesetzt sein, dass 100 Th. Ammoniak 267 Th. Salpetersäure sättigen. Nach dem Volumen der gasförmigen Bestandtheile gerechnet, wie sie Herr *Gay-Lussac* angiebt, sind aber enthalten:

in der Salpetersäure auf 100 Cubik-Zoll Stickgas
200 Cubik-Zoll Sauerstoffgas;
in dem Ammoniak auf 100 Cubik-Zoll Stickgas
300 Cubik-Zoll Wasserstoffgas.

Man sieht leicht ein, dass die Säure in diesem Fall nur ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff des Stickstoffs, nicht aber von der ganzen Sauerstoffmenge des Ammoniaks enthalten kann. Wäre also dieses die wahre Zusammensetzung, so könnte das nichts für oder gegen die Zusammensetzung des Stickstoffs beweisen; es wäre aber allerdings als ein Beweis anzusehen, dass der Wasserstoff keinen Sauerstoff enthält.

Im Fall dieses die wahre Zusammensetzung wäre, so würde das salpetersaure Ammoniak, wenn es in der Hitze langsam zersetzt wird, gleiche Theile oxydirtes und reines Stickgas geben; denn 300 C.-Z. [169] Wasserstoffgas nehmen 150 C.-Z. Sauerstoffgas auf, und die rückständigen 50 C.-Z. Sauerstoffgas bilden mit 100 C.-Z. Stickgas 100 C.-Z. oxydirtes Stickgas, und es müssten folglich 100 Th. Stickgas entbunden werden. Nun wissen wir aber, dass der Stickstoffgehalt des aus salpetersaurem Ammoniak erhaltenen oxydirten Stickgases nicht beträchtlich ist, obgleich er niemals ganz fehlt. Diese Ansicht der Zusammen-

setzung des salpetersauren Ammoniaks kann also unmöglich richtig sein.

Da salpetersaurer Baryt, der mit schwefelsaurem Ammoniak gemischt sich zersetzt, die Neutralität nicht verändert, so ist es klar, dass das Ammoniak das nämliche Sättigungs-Gesetz gegen die Salpetersäure in Hinsicht der feuerfesteren Salz-Basen als gegen die übrigen Säuren beobachtet. Und daraus erhellt, dass, da 100 Th. Salpetersäure sich mit einer Menge Baryt oder Bleioxydul, welche 14,66 Th. Sauerstoff enthält, neutralisiren, sie auch von Ammoniak so viel, als die nämliche Sauerstoffmenge enthält, sättigen müssen. Das *salpetersaure Ammoniak* muss daher folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Salpetersäure	76,18	100,000	320
Ammoniak	23,82	31,266	100
	100,000	131,266	420

Da aber das salpetersaure Ammoniak nicht ohne Krystallwasser dargestellt werden kann, so lässt sich diese Bestimmung auch nicht direct prüfen. Es ist aber zu vermuthen, dass es, wie das [170] salzsaure Ammoniak, eine Menge Wasser enthält, deren Sauerstoff an Menge dem der Basis gleich ist, dass folglich in dem salpetersauren Ammoniak den dritten Theil so viel Krystallwasser enthalten ist, als das Alkali, wenn man es durch Oxydirung zersetzt, hervorbringen kann. Diesem zu Folge müssen 100 Th. Salpetersäure mit 31,266 Th. Ammoniak und mit 16,61 Th. Wasser das krystallisirte Salz darstellen, und es bestünde also *krystallisirtes salpetersaures Ammoniak* in 100 Th. aus

Salpetersäure	67,625
Ammoniak	21,143
Wasser	11,232
	100,000

Um dieses näher zu prüfen, mischte ich in einer kleinen gewogenen gläsernen Retorte 5 g krystallisirtes und trocknes salpetersaures Ammoniak mit 10 g feingepulverten, reinen, neugebrannten Kalk. An die Retorte passte ich eine kleine tubulirte und gewogene Vorlage, worin sich ein wenig ungelöschter Kalk befand, und aus deren Tubulus eine mit salzsaurem Kalk gefüllte Glasröhre dem Ammoniakgas Ausgang verschaffte. Die Retorte wurde 12 Stunden lang auf einer Sandkapelle, bei einer Temperatur, die zur Zersetzung des neugebildeten salpetersauren Kalks nicht hinreichend war, erhitzt; und nun hatte die kleine

Retorte 1,1 g verloren, die Vorlage aber und das Alkali 0,059 g an Gewicht zugenommen. Beide rochen noch etwas nach Ammoniak, ein Zeichen, [171] dass sie mit dem Wasser noch eine kleine Menge Ammoniak zurückhielten. Es hatten also in diesem Versuch 100 Th. salpetersaures Ammoniak 20,82 Th. Ammoniak hergegeben, welches nur um $\frac{32}{10000}$ von dem abweicht, was es nach der Berechnung geben sollte, eine Abweichung, die theils von den nicht zu überwindenden Unvollkommenheiten der Versuche, theils vielleicht auch von kleinen Fehlern in den Zahlen, auf welche die Berechnung gegründet ist, herrührt. Als ich aus dem salpetersauren Kalk das Wasser heraustreiben wollte, wobei ich an die Retorte eine mit salzsaurem Kalk gefüllte gläserne Röhre angepasst hatte, zersetzte sich zugleich die Säure, und der Versuch gab kein anwendbares Resultat.

Wenn, wie diese Versuche einstimmig zu beweisen scheinen, die hier bestimmte Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks die wahre ist, so lässt es sich nicht ganz in Wasser und oxydirtes Stickgas verwandeln, sondern es muss dabei immer eine Portion Stickgas entbunden werden, welche $\frac{1}{5}$ von dem der Säure oder $\frac{1}{4}$ von dem des Alkali beträgt. Gewöhnlich entsteht aber mehr Stickgas, weil die Temperatur zu sehr erhöht wird, und es bildet sich freie Säure, welche theils mit dem Wasser überdestillirt, theils sich in der Retorte bei dem Salze anhäuft. Je höher die Temperatur gesteigert worden, desto mehr Säure wird frei, und desto mehr Stickgas wird entbunden, so dass bei völliger Detonation gar kein oxydirtes Stickgas gebildet wird.

[172] In einem Versuch, bei welchem ich 5 g salpetersaures Ammoniak in eine kleine Retorte über einer Spirituslampe langsam zerlegte, das Wasser in einer gewogenen Vorlage auffing und das Gas durch eine mit salzsaurem Kalk angefüllte gläserne Röhre herausleitete, war das erhaltene Wasser schwach sauer und salzig. Es wog mit dem, welches der salzsaure Kalk aufgenommen hatte, 2,3 g; nach der Abdampfung liess es 0,295 g salpetersaures Ammoniak zurück. Das Wasser betrug also nur 2,005 g. In der Retorte blieben 0,345 g noch unzerlegtes und hervorstechend saures Salz zurück. Wenn wir von der im Wasser und in dem Salze enthaltenen freien Säure absehen, waren nur 4,365 g Salz zerlegt worden, welche 2,005 g Wasser hervorgebracht und einen Verlust von 2,36 g an entwichenem Gas gelitten hatten. Von diesem Wasser musste, dem obigen Princip gemäss, $\frac{1}{4}$ oder 0,50 g Krystallwasser sein. Berechnen wir nun, wie viel Krystallwasser die 4,365 g salpetersaures Ammoniak,

nach der obigen Bestimmung von 11,232 auf 100, enthalten, so finden wir 0,1905 g. Nach der nämlichen Bestimmung musste das aus 4,365 g Salz entweichende Gas 2,4 g betragen. Wenn wir uns nun erinnern, dass sowohl das unzerlegte Salz als das erhaltene Wasser freie Säure enthielten, so sieht man sehr leicht ein, dass diese kleine Abweichung von $\frac{1}{500}$ von dem Gewichte des Salzes in dem gefundenen von dem berechneten Resultate, von diesem Säure-Ueberschuss herzuleiten ist; denn [**173**] indem dieser Ueberschuss das Gewicht des unzerlegten Salzes vermehrt, muss er zugleich das Gewicht der Producte der Zerlegung vermindern. Ich sehe also diesen Versuch als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der hier bestimmten Zusammensetzung der salpetersauren Salze an.

Resultate.

Als allgemeines Resultat geht aus diesen Versuchen folgendes hervor ([30]):

1. *In den salpetersauren Salzen enthält die Säure sechsmal so viel Sauerstoff, als die Basis*, und da dieses, wenn man die Säure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, nicht eintrifft, so müssen wir *die Salpetersäure als aus Ammonium und Sauerstoff zusammengesetzt ansehen.* Kann aber der *Stickstoff* in den salpetersauren Verbindungen, wo das Ammonium sich in der positiv-elektrischen Modification befindet, *nicht als Elementar-Bestandtheil betrachtet werden*, so dürfte dieses wohl nirgends in der organischen Natur der Fall sein.

2. Das *salpetersaure Ammoniak* ist so zusammengesetzt, dass die Salpetersäure doppelt so viel Sauerstoff enthält, als erforderlich ist, um den aus dem Ammoniak hervorzubringenden Wasserstoff zu sättigen. Das *krystallisirte Salz* enthält eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff dem des Alkali gleich ist. Der Stickstoff der Säure steht zu dem des Alkali in dem Verhältnisse von 5 : 4. Das Ammonium [**174**] in dem Alkali verhält sich aber zu dem in der Säure wie 6 : 5. Bei der Zersetzung dieses Salzes in der Hitze wird $\frac{1}{9}$ der ganzen Stickstoffmenge als Stickgas entbunden. — Dieses ist die allgemeine Regel der Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks. Diese Zahl-Bestimmungen können jedoch nur dann erst als *völlig richtig* angesehen werden, wenn die Zusammensetzung derjenigen Körper, aus denen dieses Salz besteht, oder die aus demselben gebildet werden können, mit ihnen, diesen Regeln gemäss, bis in den letzten Ziffern völlig übereinstimmen; bis dahin dürfen sie nur

für Näherungen gelten, die jedoch in so fern von grossem Werthe sind, als sie uns mit einiger Sicherheit auf die Spuren der Gesetze der Natur führen.

Dass das Ammonium des Alkali hier nicht ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Säure ist, beruht auf der nämlichen Ursache, als die scheinbar anomalischen Vermehrungsstufen mehrerer brennbaren Körper, von denen ich theils schon gesprochen habe, theils bei den vegetabilischen Säuren umständlicher zu sprechen Gelegenheit haben werde.

Die Analyse des salpetersauren Ammoniaks lässt sich als ein förmlicher Beweis für den Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs ansehen; denn nur dieser kann Ursache sein, dass der Sauerstoff der Säure, wenn man sie als aus Stickstoff zusammengesetzt betrachtet, kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Basis ist. Diese Analyse scheint aber [**175**] auch zugleich zu beweisen, dass ich in der ersten Fortsetzung meiner Abhandlung (*Ann.* B. 8. S. 184 u. 186) (S. 102 u. ff.) den Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs sehr viel und vielleicht wenigstens viermal zu hoch angenommen habe.*)

---

*) Seitdem ich durch meine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Ammoniaks (*Ann.* Bd. 8. S. 176 f.; S. 97 dieser Ausgabe) und der salpetersauren Neutralsalze hinlängliche Gründe zu haben glaube, den Stickstoff als eine höhere Oxydations-Stufe des nämlichen Radicals als das Ammoniak anzusehen, scheint es mir allerdings (obschon nicht mit derselben Evidenz), dass der Wasserstoff eine niedrigere Oxydations-Stufe des nämlichen Radicals sein muss. Dafür sprechen mehrere Umstände; doch fehlt es auch nicht an solchen, die dagegen sind, und noch ist die Richtigkeit dieser Ansicht nicht völlig bewiesen, so sehr ich mich auch bemüht habe, alles, was sie bestätigen konnte, hervorzuziehen. Es scheint nämlich, als müsste in diesem Fall der im Wasserstoff befindliche Sauerstoff ein Multiplum nach einer ganzen Zahl sein, das zwischen dem Sauerstoffgehalt des Wassers und dem der verschiedenen Körper, mit welchen das Wasser in Verbindung treten kann, liegt, gerade so wie wir das von dem Sauerstoff des Stickstoffs in den salpetersauren Neutral-Salzen sehen werden. Dieses ist aber nicht der Fall, wenn das Wasser wirklich nur $11\frac{3}{4}$ Proc. Wasserstoff enthält. Sollte dagegen das Wasser wirklich mehr als $11\frac{3}{4}$ Proc. Wasserstoff enthalten (der auf mir unbekannten Gründen beruhenden Bestimmung des Herrn *Gay-Lussac* gemäss), so gehört die letztgenannte Zahl, mit welcher die meisten Analysen wasserhaltiger Körper am besten übereinstimmen, dem metallischen *Ammonium* zu, und der Unterschied zwischen dem Wasserstoffgehalt und der Menge von Ammonium im Wasser rührt von dem Sauerstoff des Wasserstoffs her. Wenn aber, wie es wahrscheinlich ist, künftige Analysen des Wassers, die mit einer dem jetzigen Zustande der Untersuchungen angemessenen Genauigkeit angestellt werden, den Wasserstoffgehalt

[176] Noch muss ich bemerken, dass es noch nicht möglich ist, mit Gewissheit zu bestimmen, welche Reihe von Mischungs-Verhältnissen die richtigere ist, ob die nach der Wiegung der Gasarten bestimmte, oder die, welche aus den von mir angestellten Analysen verschiedener Salzbasen hergeleitet ist. Doch gestehe ich aufrichtig, dass ich glaube, in den Salzbasen den Sauerstoffgehalt zu hoch angenommen zu haben. Denn wenn man ihn vermindert, werden alle Resultate übereinstimmender, indess sie bei Vergrösserung desselben stärker von einander abweichen. Nimmt man so z. B. das Ammoniak als 46,26 Th. Sauerstoff enthaltend, und das Wasser als aus 11,75 Wasserstoff und 88,25 Sauerstoff bestehend an, so stimmt alles völlig überein.

II. Basische und überbasische salpetersaure Salze.

Basisches salpetersaures Bleioxydul.

Ich habe dieses Salz durch Behandlung des neutralen salpetersauren Bleioxyduls mit weniger kaustischem [177] Ammoniak, als zur völligen Zerlegung desselben erfordert wird, erhalten. Der weisse Niederschlag, der hierbei entstand, wurde gut ausgesüsst, stark getrocknet und dann in einer kleinen Glasretorte geglüht; er gab salpetrige Säure und Sauerstoffgas, ohne alle Spuren von condensirter Säure; der Niederschlag enthält also kein Krystallwasser. Er hinterliess 80,5 Procent schön citrongelbes Bleioxydul. Das Salz besteht also aus

Salpetersäure	19,5	100
Bleioxydul	80,5	413
	100,0	513

Es sind aber in 80,5 Th. Bleioxydul 5.72 Th. Sauerstoff, und in 19,5 Th. Salpetersäure 17,096 Th. Sauerstoff enthalten, und es ist $5{,}72 \times 3 = 17{,}16$. Es enthält also in diesem Salze die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die Basis, und sättigt doppelt so viel Basis in dem neutralen salpetersauren Bleioxydul.

---

desselben zu 11,75, oder nahe bei dieser Zahl, bestimmen sollten, so scheint ein Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs nicht in die Berechnungen und die Multiplications-Verhältnisse kommen zu können. Da dieses aber, wie wir in Folgendem sehen werden, zuweilen auch mit dem Sauerstoff des Stickstoffs geschieht, so kann es nicht als ein entscheidender Beweis gegen den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs angesehen werden.

Ueberbasisches salpetersaures Bleioxydul.

Eine andere Menge von salpetersaurem Bleioxydul wurde mit so viel Ammoniak vermischt, dass nicht nur alles Bleioxydul niederfiel, sondern dass auch die Flüssigkeit, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Niederschlag digerirt worden war, noch alkalisch blieb. Der Niederschlag wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis dieses Wasser nichts mehr aufgelöst enthielt. Das in der Sonne getrocknete weisse Bleisalz wurde dann in einer kleinen Retorte auf einer stark [178] erhitzten Sandkapelle noch stärker entwässert; dabei wurde es gelb, verlor aber nur reines Wasser, ohne dass sich eine Spur von der Säure entband. Das so getrocknete Salz hinterliess nach dem Glühen 90,3 Procent Bleioxyd, wobei sich bloss salpetrigsaure Dämpfe und Sauerstoffgas, ohne ein Atom tropfbarer Säure, entbanden. Diese 90,3 Th. Bleioxydul enthalten 6,457 Th. Sauerstoff. Sehen wir die Salpetersäure als aus Ammonium und 87,88 Procent Sauerstoff bestehend an, so enthalten die 9,7 Th. Salpetersäure 8,524 Th. Sauerstoff, welches viel weniger ist, als die doppelte Menge des Sauerstoffs der Basis. Betrachten wir dagegen die Salpetersäure als aus 30,5 Th. Stickstoff und 69,5 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, so enthalten 9,7 Th. Salpetersäure 6,74 Th. Sauerstoff, also abgesehen von dem geringen Unterschiede von 0,317 Th. (der sehr wohl auf einem Beobachtungsfehler beruhen kann), gleiche Theile Sauerstoff mit der Basis.

Dieses Resultat schien mir auffallend, um so mehr, da es meinen frühern Ideen über die Zusammensetzung der Salpetersäure zu widersprechen scheint; denn ich hatte es hier nicht etwa mit einem zweifachen basischen Bleisalze zu thun; ein solches mit der Essigsäure kannte ich schon lange, und ich suchte es hier ausdrücklich*). Dass hier [179] die Salpetersäure, zufolge

*) Das *doppelte basische Bleisalz* aufzusuchen, war ich dadurch veranlasst worden, dass ich bemerkt hatte, dass, wenn man essigsaures Bleioxydul mit mehr Bleioxydul kocht, man eine nicht krystallisirende Verbindung erhält, welche wie ein Alkali auf Pflanzenfarben reagirt, und zu einer Masse von gummiartigem Ansehen in der Hitze eintrocknet. Wenn diese Verbindung mit noch mehr Bleioxydul digerirt wird, schwillt das Bleioxydul auf und wird weiss; die Auflösung verliert immer mehr an Bleigehalt, und behält zuletzt einen zusammenziehenden, nicht süssen Geschmack. Der so gebildete weisse Niederschlag löst sich in kochendem Wasser auf und schiesst daraus in federartigen Krystallen von Seidenglanz an. Ich bin noch nicht so weit gekommen, dass ich die Zusammensetzung dieses Salzes mit Sicherheit hätte ausmitteln können; so viel habe ich jedoch ge-

des allgemeinen von mir entwickelten Gesetzes der Zusammensetzung der Salze, als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet werden muss, war mir völlig unerwartet. Entweder war also a) diese Beobachtung unrichtig; oder es war b) die Analyse des neutralen salpetersauren Bleioxyduls fehlerhaft, oder es giebt c) eine mir für jetzt unbekannte Ursache, warum in der Salpetersäure, wenn sie mit der grösstmöglichsten Menge von Basis gesättigt wird, der Stickstoff sich als ein einfacher, keinen Sauerstoff enthaltender Körper verhält; oder es war endlich noch die Möglichkeit, d) dass das letztgenannte Salz eine doppelte Verbindung von einem anders modificirten basischen salpetersauren Bleioxydul mit Oxydul-Hydrat sein konnte.

[180] Um alle diese Möglichkeiten zu prüfen, wiederholte ich noch einmal die Untersuchung dieses Salzes. Nach dem Austrocknen im Wasserbade wurde das Krystallwasser in einer kleinen Glasretorte auf der Sandkapelle verjagt. Ich nenne es Krystallwaser, weil das Salz durch diese Verjagung die weisse Farbe mit der gelben vertauschte. Dieses Wasser betrug in einem Versuch 2,30 und in einem andern 2,32 Procent. Das geglühte Salz hinterliess 88,1 Th. Bleioxydul, welches auch durch Schmelzung nicht vermindert wurde. Dieses Salz musste also folgendermaassen zusammengesetzt sein.

Bleioxydul	88,10
Salpetersäure	9,53
Wasser	2,32
	100,00

Die unter c) angeführte Ansicht über die Zusammensetzung dieses Salzes wollte ich von allen am wenigsten zulassen, und bemühte mich daher, erst alle anderen zu prüfen. Die hier gefundene Menge Bleioxydul enthält 6,299 Th. Sauerstoff; die gefundene Menge der Säure, je nachdem wir den Stickstoff oder das Ammonium als ihr Radical ansehen, 6,66 oder 8,1112 Th. und das Wasser 2,05 Th. Sauerstoff. Da keine der beiden Zahlen für den Sauerstoffgehalt der Säure zu der für den Sauerstoffgehalt der Basis vollkommen passt, stellte ich mir der unter d) angeführten Hypothese zu Folge vor, dieses Salz sei folgender-

funden, dass es weit mehr Bleioxydul als das extractartige Salz enthält, und durch zugesetzte Essigsäure wiederum darin verwandelt werden kann. Diese beiden Stufen der basischen Salze werde ich der Kürze wegen mit *basisch* und *überbasisch* bezeichnen.

maassen zusammengesetzt. Die Salpetersäure sei mit $\frac{2}{3}$ des Blei-
181 oxyduls verbunden, und stelle damit ein basisches Salz dar, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff als die Basis enthalte; das noch rückständige Drittel der Basis sei mit dem Wasser verbunden, als ein Hydrat, in welchem der Sauerstoffgehalt des Wassers und der des Bleioxyduls gleich sei, und das Ganze stelle also einigermaassen ein Doppelsalz vor, worin der Sauerstoff im Wasser in geringster Menge, und in dem Sauerstoffgehalt des Bleioxyduls dreimal, in dem der Salpetersäure viermal enthalten sei. — Diese Ansicht stimmt mit dem Resultat des Versuchs überein; dass sie aber nach aller Wahrscheinlichkeit nicht die richtige ist, beweisen mir die andern basischen salpetersauren Salze, welche vielmehr anzudeuten scheinen, dass man in diesem Salze die Salpetersäure, als Stickstoff zu ihrem Radical habend, betrachten müsse, da sie dann gleiche Theile Sauerstoff mit der Basis, und das Wasser $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als diese enthalten würde.

Dass diese Ansicht, nach welcher die Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten ist, auf das neutrale salpetersaure Bleioxydul *nicht* passt, wenn dieses auf 100 Th. Salpetersäure 205,1 Th. Bleioxydul enthält, haben wir oben S. 129 gesehen. Ich habe daher die *Analyse des neutralen salpetersauren Bleioxyduls* noch einmal wiederholt.

Ich trocknete zu dem Ende das feingepulverte neutrale salpetersaure Bleioxydul in der Sonne, und setzte davon nach einigen Stunden 10 g in einer [182] kleinen gewogenen Glasretorte einer höhern Temperatur aus, bis das von der Säure befreite Oxydul halb verglast war, und die Retorte anfing zu schmelzen. Weder in dem Retortenhalse, noch in den Vorlagen hatte sich ein einziges Tröpfchen von Säure verdichtet; ein Beweis, dass das neutrale salpetersaure Bleioxydul kein Wasser enthält. Das Gewicht der Retorte war jetzt durch das des Bleisalzes nur noch um 6,729 g vergrössert, und noch einmal erhitzt verlor es nichts mehr, obgleich die Retorte nun ganz zusammengeschmolzen war.

Ich habe diesen Versuch noch mehrmals mit der ängstlichsten Sorgfalt, sowohl in gewogenen Retorten als in einem ebenfalls gewogenen Platinatiegel wiederholt, und er gab mir stets Resultate, die nur zwischen 67,3 bis 67,31 Th. Bleioxydul auf 100 Th. des Bleisalzes variirten. Dieses ist etwas mehr Bleioxyd, als ich in meinen vorigen S. 129 mitgetheilten Versuchen gefunden hatte (67,222). Das zu diesen Versuchen angewendete neutrale salpetersaure Bleioxydul gab mit salpetersaurem

Silberoxydul nicht die mindeste Trübung, und das rückständige Bleioxydul entband beim Auflösen in Salpetersäure kein Gas, wie es zufolge des Verhaltens der gebrannten salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden zu erwarten gewesen wäre. Es entwickelte sich dabei von 6,73 g halbverglastem Bleioxydul nicht mehr Luft, als der Raum einer Erbse einnahm; [183] ich sehe sie daher als atmosphärische Luft an, welche mechanisch von dem erkaltenden Oxyde eingesogen worden war.

Hieraus erhellt auf das deutlichste: *erstens*, dass, wenn man die Salpetersäure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachten will, die in dem neutralen salpetersauren Bleioxydul enthaltene Salpetersäure unmöglich den Sauerstoff nach irgend einem Multiplum nach einer ganzen Zahl des Sauerstoffgehalts der von ihr gesättigten Basis enthalten kann: und *zweitens*, dass in dem hier beschriebenen basischen salpetersauren Bleioxydul die Basis kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von derjenigen Menge der Basis sein kann, mit welcher die nämliche Menge Säure im neutralen salpetersauren Bleioxydul vorhanden ist. Die hier fehlende Uebereinstimmung der Resultate kann also nicht von fehlerhaften Analysen herrühren, sondern das letzt beschriebene basische Salz ist entweder eine doppelte basische Verbindung, oder es sind Ursachen vorhanden, durch welche die Salpetersäure, wenn sie mit der grösstmöglichsten Menge der Basis verbunden wird, den Sauerstoff im Stickstoffe so fest hält, dass er sich wie Sauerstoff zu verhalten aufhört, und also nicht mehr in Rechnung gebracht werden kann. Das folgende Beispiel bestätigt die Wahrscheinlichkeit der letzteren Ansicht, und die völlige Erklärung dieser Erscheinung würde uns um einen grossen Schritt in der Lehre von den Proportionen in der Chemie weiter führen.

[184] Basisches salpetersaures Kupferoxyd.

Dieses Salz habe ich mir auf dreierlei Weise bereitet: a) durch gelinde Erhitzung des trockenen neutralen Salzes, und Auslaugung des noch unzersetzten Neutralsalzes mit kochendem Wasser; b) durch Fällung des neutralen salpetersauren Kupferoxyds mit Kalkwasser; und c) durch Fällung mit kaustischem Ammoniak, wobei der ganze Kupfergehalt nicht niedergeschlagen wurde. Alle drei Methoden gaben durchaus das nämliche Salz.

In mehreren Versuchen erhielt ich durch Glühen aus diesem Salze 65,6 bis 66 Procent schwarzes Kupferoxyd, und die dabei

entbundene Säure war zum grössten Theile flüssig. Dieses Salz enthält also Krystallwasser, und nach der unten anzuführenden Berechnung muss es folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Salpetersäure	18,9
Kupferoxyd	66,0
Wasser	15,1
	100,0

Die 66 Th. Kupferoxyd enthalten 13,2 Th. Sauerstoff, welchen 18,9 Th. Salpetersäure entsprechen, sofern diese als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet wird. Die übrigen 15,1 Th. müssen Wasser gewesen sein und enthalten also 13,32 Th. Sauerstoff. Wollten wir dieses Resultat nach einer andern Ansicht der Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen, so kommen wir auf kein Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Basis und dem des Wassers, worin das eine ein [185] Multiplum des andern nach einer ganzen Zahl sein könnte; denn 13,2 Sauerstoff würden nach dieser Ansicht schon in 15,04 Th. Salpetersäure enthalten sein, und folglich der Sauerstoff des Wassers den der Basis an Menge übertreffen, jedoch weniger als das doppelte desselben betragen. Wenn wir aber annehmen wollten, dass der Sauerstoff der Säure zweimal so viel als der der Basis betrage, so würde das Salz 30,08 Th. Salpetersäure und 3,12 Th. Wasser enthalten, und wiederum der Sauerstoff des Wassers kein Verhältniss nach einer ganzen Zahl zu dem der Basis beobachten. Auch wenn man dieses Salz als eine zweifache Verbindung von basischem salpetersaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat ansehen wollte, giebt dieses keine so genügende Erklärung.

Die Analyse dieses Salzes scheint also die vorhin erwähnte Idee zu bestätigen, dass nämlich in den Salzen, in welchen die Salpetersäure mit der grösstmöglichsten Menge Basis gesättigt ist, die Säure gleiche Menge Sauerstoff mit der Basis enthält, in so fern man die Salpetersäure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, und also den Sauerstoff des Stickstoffs nicht in Berechnung bringt. Wir werden für diese Ansicht noch eine neue Bestätigung durch das überbasische salpetrigsaure Bleioxydul erhalten, zu dem wir uns nun wenden wollen.

[186] III. Die salpetrigsauren Salze.

Da die Beweise, welche sich, wie wir gesehen haben, aus der Analyse der neutralen salpetersauren Salze für die Zusam-

mensetzung des Ammoniaks und des Stickstoffs ziehen lassen, so äusserst wichtig und unentbehrlich sind, und da die Ideen, auf welche sie führen, mit den ältern Meinungen im Streite stehen, und unter den Chemikern viele Gegner finden werden, so hielt ich es für wesentlich nöthig, alles, was in diesen Beweisen zweideutig oder schwankend scheinen könnte, noch näher zu betrachten. Um die Richtigkeit der Idee, die Salpetersäure sei aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt, ausser allen Zweifel zu setzen, beschloss ich eine Beobachtung zu benutzen, welche ich bei meinen vielen Arbeiten mit den Bleisalzen zu machen Gelegenheit gehabt hatte.

1. Basisches salpetrigsaures Bleioxydul.

Es ist eine von *Proust* entdeckte und seitdem allgemein bekannte Erscheinung, dass, wenn man Bleimetall mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxydul kocht, das Blei aufgelöst wird und man eine gelbe Flüssigkeit erhält, welche in schuppigen gelben Krystallen anschiesst. Herr *Proust* hielt diese Verbindung für ein Salz, worin das Blei auf eine niedrigere Stufe der Oxydation gebracht sei. Herr *Thomson* erklärte dagegen das nämliche Salz, als er es durch Erhitzung von salpetersaurem Bleioxydul erhielt, für gewöhnliches basisches salpetersaures [**187**] Bleioxydul. Keiner dieser beiden Chemiker hatte seine Aufmerksamkeit auf den veränderten Zustand der Salpetersäure gerichtet; daher der Widerspruch in ihren Resultaten, in welchen der eine nicht richtiger als der andere geschlossen hat.

Ich hatte sehr oft gefunden, dass, wenn ich Blei in Salpetersäure auflöste, die Auflösung zuletzt citronengelb wurde, ohne dass das von Herrn *Proust* beschriebene schuppige Salz daraus anschoss. Da diese gelben Auflösungen schlechter als die gewöhnlichen krystallisirten und ein gelbes Salz gaben, versuchte ich sie durch hinzugesetzte Salpetersäure zur Krystallisation zu zwingen.*) Die Farbe verschwand sogleich, und es schoss salpetersaures Bleioxydul in Menge an. Diese mit Salpetersäure gemischten Auflösungen rochen aber jedesmal so erstickend nach Salpetergas, ohne dass sich jedoch rothe Dämpfe zeigten, dass ich sie aus dem Arbeitszimmer entfernen musste. Ich übergoss

*) Es ist bekannt, dass mehrere Salze aus ihren Auflösungen in Wasser durch zugesetzte freie Säure gefällt werden, wahrscheinlich dadurch, dass durch die Säure die Capacität des Wassers vermindert wird.

nun eine Portion des gelben Salzes mit Salpetersäure und erwärmte die Mischung gelind; dabei entwickelten sich kleine Gasbläschen, welche noch am Boden des Gefässes, ehe sie mit der Luft in Berührung gekommen waren, roth erschienen. Essigsäure brachte die nämliche Erscheinung hervor. Es konnte also nicht mehr bezweifelt werden, dass dieses gelbe Salz eine [188] Verbindung von *salpetriger Säure* mit Bleioxydul enthielt, von der es wahrscheinlich die gelbe Farbe hatte.

Ich beschloss sogleich zu prüfen, wie sich der Sauerstoff der salpetrigen Säure zu dem der Basen verhalte, und ob dieses Verhalten nicht einen neuen Beweis für meine Idee von der Zusammensetzung des Stickstoffs abgeben könne. Zu dem Ende kochte ich in einem kleinen Glaskolben eine Auflösung von 20 g salpetersaures Bleioxydul mit 12,4 g dünn geschlagenem Blei, d. i. genau mit so viel, als das Salz vorher enthielt. Nach etlichen Stunden war das Blei vollkommen aufgelöst, und die Auflösung hatte eine gesättigte gelbe Farbe angenommen. Während des Abkühlens schoss sie ganz zu einer gelben schuppigen Masse an, aus welcher sich eine farbenlose Flüssigkeit auspressen liess. Die Auflösung hatte einen mehr schrumpfenden als süssen Geschmack, und reagirte auf geröthetes Lackmuspapier ganz wie ein Alkali. Dieses war auch mit den Krystallen der Fall. Säuren entwickelten aus diesem Salze salpetrige Säure in grosser Menge. Dieses Salz ist also *basisches salpetrigsaures Bleioxydul*. Es musste daher noch eine andere und zwar neutrale Verbindung zwischen der salpetrigen Säure und dem Bleioxydul existiren. Von ihr werde ich weiterhin sprechen, und hier erst die Zusammensetzung dieses basischen Salzes auszumitteln suchen.

[189] Die erhaltenen Krystalle wurden zu einem feinen Pulver gerieben, dieses streng getrocknet und dann in einer kleinen gewogenen Glasretorte erhitzt, und zuletzt sehr streng geglüht, bis sich kein Salpetergas mehr entband. Das Salz schmolz in der Hitze nicht. Es gab theils gasförmige, theils flüssige, rothe, rauchende salpetrige Säure her, und enthielt also Krystallwasser. Der noch ungeschmolzene Theil des Bleioxyds war schön hellgelb, und wog in verschiedenen Versuchen 79,5, 79,75 bis 80 Procent von dem angewandten Salze.

Wenn wir die salpetrige Säure als aus *Stickstoff* und Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, so enthält sie gegen 63,1 Th. Sauerstoff 36,9 Th. Stickstoff. Wenn wir sie dagegen als aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt ansehen, so besteht

sie in 100 Theilen aus 15,88 Th. Ammonium und 84,12 Th. Sauerstoff. In der Menge von Bleioxydul, welche wir bei diesen Versuchen erhalten haben, befinden sich 5,70 bis 5,72 Th. Sauerstoff; diese müssen in dem in den 20 Procent verflüchtigter Säure enthaltenen Sauerstoff nach *einer ganzen Zahl* enthalten sein. Wenn wir den Stickstoff als Radical der salpetrigen Säure ansehen, so kann diese Säure nicht dreimal den Sauerstoff der Basis enthalten. Die Menge salpetrige Säure, welche zweimal 5,72 Th. Sauerstoff in sich schliesst, ist 18,13 Th.; für das Wasser bliebe also nur 1,87 Th. zurück, welches offenbar zu wenig ist, da bei der Destillation [**190**] dieses Salzes die grösste Menge der Säure in tropfbar flüssiger Gestalt erhalten wird.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, trocknete ich eine Menge von dem basischen Salze sehr streng, bis sich die Säure davon zu entfernen anfing, und also alles mechanisch anhängende Wasser vollkommen entfernt sein musste: das Salz hatte eine dunklere Farbe angenommen, und gab in einer Retorte geglüht, wie zuvor, flüssige Säure, wobei es 81,3 Procent Bleioxydul hinterliess. Da nun die verflüchtigten 18,7 Procent wie zuvor grösstentheils flüchtig waren, so ist es ganz unmöglich, dass die salpetrige Säure zweimal den Sauerstoff der Basis des Salzes enthalten kann; denn dann bliebe nichts für den Wassergehalt derselben übrig. Wenn sie aber mit dem sie neutralisirenden Bleioxydul nur gleiche Theile Sauerstoff enthalten sollte, so müsste das Salz 10,93 Th. Krystallwasser in sich schliessen, und der Sauerstoff dieses Krystallwassers würde kein gesetzmässiges Verhalten zu dem der Basis beobachten. Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt also mit den für die übrigen Salze gefundenen Gesetzen keineswegs überein, in so fern wir den Stickstoff als das Radical der salpetrigen Säure annehmen.

Wenn wir dagegen die salpetrige Säure als aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, und in der Säure zweimal so viel Sauerstoff als in der sie neutralisirenden Basis annehmen, so [**191**] würde die Menge der salpetrigen Säure in diesem Salze 13,57 bis 13,6 Procent betragen, wobei 6,4 bis 6,68 Procent für das Krystallwasser übrig bleiben. So viel Theile Wasser enthalten aber 5,64 bis 5,88 Th. Sauerstoff. Wir können also mit Sicherheit schliessen, dass dieses Salz so zusammengesetzt ist, dass die Basis und das Krystallwasser gleiche Theile Sauerstoff enthalten, und die Säure (den Sauerstoff des

Stickstoffs mit eingerechnet) zweimal so viel Sauerstoff als die Basis in sich schliesst. Die Zahlen-Verhältnisse der Bestandtheile des *basischen salpetrigsauren Bleioxyduls* sind dann nahe wie folgt:

Bleioxydul	80,0
salpetrige Säure	13,6
Wasser	6,4
	100,0

Wir wollen nun, um diese Idee näher zu prüfen, die Bildung des basischen Salzes genauer untersuchen. Es geben, wie wir S. 129 gesehen haben, 100 Th. Salpetersäure mit 205,1 Th. Bleioxydul ein neutrales salpetersaures Bleisalz. Sollen diese 100 Th. Salpetersäure zu salpetriger Säure zurückgebracht werden, so müssen sie ein Fünftel ihrer Sauerstoffmenge (den Sauerstoff des Stickstoffs eingerechnet) verlieren. Wenn nun in allen salpetersauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure sechsmal so gross als der der Basis ist (S. 133), so muss er in 100 Th. Salpetersäure 6 . 14,66 = 88 Th. betragen. [**192**] Nun ist $\frac{88}{5} = 17,6$*); aus 100 Th. Salpetersäure entstehen folglich 100 — 17,6 = 82,4 Th. salpetrige Säure, deren Sauerstoffgehalt 70,35 beträgt. Nimmt nun das Blei, das von dem flüssigen salpetersauren Bleioxydul, womit man operirt, aufgelöst wird, diese 17,6 Th. Sauerstoff in sich auf, so muss die Auflösung mit Einschluss des anfänglich vorhandenen Bleioxyduls, welches 14,66 Th. Sauerstoff enthielt, von der Basis dann eine Menge in sich schliessen, deren Sauerstoff 32,26 Th. beträgt. Nach der oben angeführten Analyse soll die salpetrige Säure die doppelte Menge dieses Sauerstoffs, das ist 64,54 Th. Sauerstoff enthalten. Wir haben aber gesehen, dass sie in der That 70,35 Th. Sauerstoff, also 5,48 Th. mehr in sich schliesst. Wenn daher diese Berechnung richtig ist, so muss ein Theil der salpetrigen Säure zugleich zersetzt, und folglich Salpetergas oder Stickgas entbunden werden. Diese durch eine ungleiche Zerlegung der

*) Ich muss hier die oft gemachte Bemerkung wiederholen, dass, wenn in meinen Versuchen der Sauerstoffgehalt der Basen ein wenig zu gross ausgefallen ist, dieser Fehler durch die sechsfache Vergrösserung hier bedeutend wird. Der Leser sieht aber leicht ein, dass dieses auf die hier entwickelte Vorstellung keinen wesentlichen Einfluss hat.

Salpetersäure entstehende Gasentbindung leugnet zwar Herr *Proust*, und seitdem auch Herr *Gehlen*; sollte sie aber doch nicht stattfinden? oder vielmehr, wie sollte das salpetersaure Bleioxydul zusammengesetzt sein, wenn sie nicht stattfände? Die Salpetersäure [193] müsste dann eine Menge Bleioxydul sättigen, deren Sauerstoff $\frac{1}{5}$ von dem der Säure beträgt (nämlich so fern diese aus Ammonium, oder $\frac{1}{4}$, so fern sie aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt wäre). Dieses würde aber, wenn meine Analyse des salpetersauren Bleioxyduls einigermaassen richtig ist, in den 100 Th. Salpetersäure, welche 205,1 Th. Bleioxydul sättigen, eine Menge von Wasser, deren Sauerstoff dem des Bleioxyduls gleich wäre, voraussetzen, da denn 100 Th. wasserfreier Salpetersäure so viel Bleioxydul sättigen müssten, als 17,59 Th. Sauerstoff in sich schliesst. Meine S. 129 beschriebenen Versuche zur Analyse des salpetersauren Bleioxyduls und des salpetersauren Ammoniaks zeigen aber, wie mich dünkt, unwiderleglich, dass ein solches in der Säure verborgenes Wasser nicht vorhanden ist. Die Verwandlung des salpetersauren Bleioxyduls in basisches salpetrigsaures Bleioxydul ist also ohne Zersetzung eines Theils der salpetrigen Säure, und also ohne eine Gasentbindung, nicht möglich.

Folgender Versuch brachte mich hierüber ins Reine. Ich that in einen kleinen gläsernen Kolben 12 Gran salpetersaures Bleioxydul und 10 g dünn geschlagenes Blei, goss den Kolben mit gekochtem Wasser voll, und brachte in die Mündung des Kolbens eine gleichfalls mit Wasser gefüllte Gas-Entbindungsröhre. Der Kolben wurde langsam über einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Flüssigkeit dem Siedepunkte nahe kam. Das Blei fing nach und [194] nach an sich aufzulösen, und es stiegen davon eine Menge sehr kleiner Gasbläschen, wie an einem in der galvanischen Kette auf Wasser einwirkenden Leiter, auf. Ich liess die Flüssigkeit nicht zum Kochen kommen, und auf diese Weise sammelte sich in der vorgelegten Flasche eine Menge Gas, welches sich durch Erkältung nicht condensirte. Endlich liess ich die Flüssigkeit kochen, und unterbrach den Versuch, als das Blei anfing sich mit einer gelbbraunen Haut zu bekleiden. Es fand sich, dass 7,64 g Blei waren aufgelöst und 1,8 Cub. Zoll Gas (bei + 12° Therm.) entbunden worden. Als das erhaltene Gas mit Sauerstoffgas vermischt wurde, condensirte es sich zu rothen Dämpfen, welche vom Wasser ganz verschluckt wurden; es war also Salpetergas. In andern Versuchen, bei welchen ich pie Auflösung des Bleies in Retorten mit angekitte-

ter tubulirter Vorlage vornahm, wurde das Sauerstoffgas der Vorlage verzehrt, und das überdestillirte Wasser war sehr merklich sauer. Die Zerlegung eines kleinen Theils der salpetrigen Säure, während das Blei sich in dem salpetersauren Bleioxydul auflöst, ist also durch diesen Versuch ausser allen Zweifel gesetzt.

Ich hoffte die Menge von aufgelöstem Blei genauer bestimmen zu können, wenn ich die Auflösung über mehr Blei kochen liess, als sie nach der Berechnung sollte auflösen können. Zu dem Ende übergoss ich in einem sehr langhalsigen Kolben 12,5 Gran sehr reines, dünn geschlagenes Blei mit einer [**195**] Auflösung von 10 g salpetersaurem Bleioxydul in 500 g Wasser, und kochte die Mischung 12 Stunden hindurch. Die Mündung des Kolbens war mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen ein kleines Glasrohr ging, das dem Gas den Durchgang verstattete. Nach Verlauf der 12 Stunden wurde die Auflösung in eine Flasche gegossen, welche sie beinahe anfüllte, und dann leicht verschlossen. Von dem Blei waren, zu meiner grossen Verwunderung, nur 0,85 g unaufgelöst zurückgeblieben. Die abgegossene Auflösung schoss nach und nach zu einem ziegelfarbigen kleinschuppigen Salze an, und die Flüssigkeit, welche zurückblieb, hatte ihre Farbe verloren. Sie wurde zu $\frac{2}{3}$ concentrirt, und schoss dann in einer Flasche in zwei verschiedene Gruppen von Salzen an. Die eine war das bereits beschriebene gelbe basische salpetrigsaure Bleioxydul; die andere (welche von der nämlichen Natur mit dem ersten Anschuss war) bildete kleine ziegelrothe, den Fructificationstheilchen des Farnkrauts vollkommen ähnliche Pusteln, welche ein *überbasisches* salpetrigsaures Bleioxydul darstellten.

Durch die Bildung dieses überbasischen Salzes sah ich mich in meiner Hoffnung, die zur Bildung des basischen Salzes erforderliche Menge von Blei zu finden, getäuscht. Ich musste sie also durch Näherung zu bestimmen suchen, indem ich Bleisalpeter mit verschiedenen Mengen von Blei in Destillirgefässen kochte, und die grösste Menge bemerkte, [**196**] welche aufgelöst werden konnte, ohne dass sich dabei überbasisches Salz bildete. In dem ersten Versuch lösten 10 Gran salpetersaures Bleioxydul $7\frac{2}{3}$ g Blei ohne Spuren von überbasischem Salze auf. Ich erhitzte dann die erkaltete Auflösung aufs Neue und legte 1 Gran Blei hinein, womit ich sie 1 Stunde kochte. Es wurden 0,28 g Blei aufgelöst, und während des Erkaltens schossen einige Gruppen von überbasischem Salze an. Andere 10 g Bleisalpeter wurden

mit 7,9 g Blei zu völliger Auflösung gekocht; während des Erkaltens der Auflösung zeigten sich einige wenige Spuren von überbasischem Salze. Noch andere 10 g salpetersaures Bleioxydul, worin 7,8 g Blei aufgelöst waren, gaben zwar keine recht deutliche Zeichen von überbasischem Salze, das Unterste der Krystallisation, am Boden des Gefässes, schien jedoch etwas röthlicher als das obere zu sein. Da nun das überbasische Salz nicht in kaltem Wasser völlig unauflöslich ist, so glaubte ich durch diese Näherungsmethode keine genauere Bestimmung erwarten zu können.

Es ist leicht zu berechnen, wie viel Blei von salpetersaurem Bleioxydul aufgelöst werden muss, damit es sich in das basische salpetrigsaure Salz verwandle. Denn wenn, nach der spätern S. 138 angeführten Analyse, das neutrale salpetersaure Bleioxydul in 305,87 Th. 100 Th. Salpetersäure enthält, welche, um zu salpetriger Säure zu werden, 17,6 Th. (oder nach der Bestimmung von den [197] Voluminibus der gasförmigen Bestandtheile der Salpetersäure 17,395 Th.) Sauerstoff abgeben müssen, so ist das dabei sich bildende Bleioxydul nicht hinreichend, alle salpetrige Säure auf die nämliche Sättigungsstufe zu bringen, sondern es entsteht ein Ueberschuss von 5,74 Th. salpetriger Säure. Durch eine sehr leichte Berechnung findet sich, dass, wenn salpetrige Säure zu Salpetergas wird, sie ein Viertel ihrer ganzen Sauerstoffmenge verliert*), und dass also 2 Th. salpetrige Säure müssen zersetzt werden, um das Bleioxydul hervorzubringen, welches mit 1 Th. salpetriger Säure das basische Salz darstellt. Von den überschüssigen 5,74 Th. salpetriger Säure müssen also 3,826 Th. zerlegt worden sein und 0,805 Th. Sauerstoff an das Blei abgegeben haben. Diese zu den vorher genannten 17,59 Th. Sauerstoff addirt, geben 18,375 Th. Sauerstoff, welche von dem aufgelösten Blei aufgenommen worden sind; 18,375 Th. Sauerstoff verbinden sich aber mit 238,8 Th. Blei. Wenn nun aber 305,87 Th. salpetersaures Bleioxydul 238,8 Th. Blei auflösen, so lösen 100 Th. dieses Salzes 78 Th. Blei auf. Wir haben aber gesehen, dass in diesen Versuchen die Bildung des überbasischen Salzes genau auf diesem Punkt seinen Anfang nahm.

Vielleicht giebt es unter den indirecten Beweisen für die wahre Zusammensetzung der Salpetersäure, [198] und mithin auch des Ammoniaks und des Stickstoffs, keinen bündigeren als

*) Erste Forts. *Ann. N. F.* B. 5. S. 186 (S. 103 dieser Ausgabe).

diesen. Denn die hier angeführten Beobachtungen, wenn sie auch nicht auf die grösste Genauigkeit Anspruch haben, können unmöglich so fehlerhaft sein, dass die Bildung des basischen salpetrigsauren Bleioxyduls sich mit einer andern Idee über die Zusammensetzung und die Sättigungs-Capacität dieser beiden Säuren vertragen sollte.

2. Neutrales salpetrigsaures Bleioxydul.

Ich wünschte nun auch das neutrale salpetrigsaure Bleioxydul kennen zu lernen, und dazu schlug ich folgenden Weg ein. Ich vermischte eine gesättigte kochende Auflösung des basischen Salzes mit so viel Schwefelsäure, als erforderlich war, um die Hälfte des in ihr befindlichen Bleioxyduls zu sättigen.*) Ich erhielt eine gesättigte goldgelbe Auflösung, welche nach dem Erkalten nicht krystallisirte und, wenn ich sie durch Abdampfen auf der Sandkapelle concentriren wollte, sich zum Theil zersetzte und basisches salpetersaures Bleioxydul gab. Daher überliess ich einen Theil derselben der selbsterfolgenden Verdunstung, und nach und nach schoss aus demselben ein dunkelzitrongelbes Salz in oktaedrischen Krystallen an. Dieses so gewonnene gelbe Salz ist beträchtlich auflöslicher im [199] Wasser, als das salpetersaure Neutralsalz. Wenn es in gekochtem und noch heissem Wasser aufgelöst wird, hinterlässt es eine geringe Menge basisches salpetersaures Bleioxydul, welche sich während der Verdunstung des Wassers gebildet hat; in ungekochtem Wasser wird dieser Rückstand noch beträchtlicher. Da es unmöglich ist, dieses Salz in trockener Gestalt völlig rein darzustellen, so kann eine Analyse desselben kein recht scharfes Resultat geben.

In einer kleinen Glasretorte wurden davon 10 g erhitzt. Das Salz schmolz und glich in diesem Zustande dem salzsauren Blei- oder Silber-Oxydul; es hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen, und schäumte sehr stark, indem es sich zerlegte. Ein Theil der sich entbindenden Säure ging gasförmig weg, ein anderer Theil setzte sich in der Vorlage tropfbar flüssig ab. Dieses Salz enhält also Krystallwasser. In der Retorte blieb als Rückstand ein zusammengeschmolzenes Bleioxydul, welches 7 Gran

*) Ich muss hierbei bemerken, dass, wenn dieser Versuch nicht in einem langhalsigen Kolben gemacht wird, ein Theil der salpetrigen Säure gasförmig entweicht, und die Zerlegung des Salzes nicht vollständig wird.

wog. Ohne allen Zweifel ist in diesem Salze wenigstens doppelt so viel Säure gegen die Basis als in dem basischen salpetrigsauren Bleioxydul enthalten, und sättigt folglich die salpetrige Säure in dem neutralen Salze eine Menge Bleioxydul, welche $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als die Säure enthält; d. i. 100 Th. Säure 294,1 Th. Bleioxydul. Dieses wird um so weniger streitig, da die 100 Th. salpetrige Säure, wenn man sie als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, dreimal [200] die in 294,1 Th. Bleioxydul befindliche Sauerstoffmenge enthalten würden, und also beide Ansichten sich mit diesem Resultat vereinigen lassen. Enthält nun überdies das Krystallwasser eine gleiche Menge Sauerstoff mit der Basis, so ist das *neutrale salpetrigsaure Bleioxydul* folgendermaassen zusammengesetzt:

Bleioxydul	70,375
salpetrige Säure	23,925
Wasser	5,700
	100,000

In dem Versuch hinterliess das Salz nur 70 Proc. Bleioxydul. Der kleine Unterschied von beinahe $\frac{4}{1000}$ rührt wahrscheinlich daher, dass die salpetrige Säure sich während der Abdampfung mehr und mehr oxydirt, und daher das Salz weniger an Basis zurücklassen musste.

3. Ueberbasisches salpetrigsaures Bleioxydul.

Das *überbasische* salpetrigsaure Bleioxydul ist ein in kaltem Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es schiesst während des Erkaltens in kleinen dunkelziegelfarbigen Krystallschuppen an. Die Auflösung zersetzt sich an der Luft, oder wenn sie mit ungekochtem Wasser vermischt wird, und setzt ein häufiges weisses Pulver ab. An der Luft lässt sich das trockene Salz unverändert aufbewahren. In der Hitze schmilzt es nicht, und bei einer nicht sehr erhöhten Temperatur lässt es sich von allem Wasser befreien, ohne dass dabei etwas von der Säure [201] verflüchtigt wird; ich glaube also, dass es kein Krystallwasser enthält. Als ich 10 Gran stark getrocknetes überbasisches Salz in einer kleinen gewogenen Glasretorte glühte, erhielt ich nur gasförmige salpetrige Säure, und sie hinterliessen 8,9825 g Bleioxydul. Dieses Salz ist also folgendermaassen zusammengesetzt:

Bleioxydul	89,825
salpetrige Säure	10,175
	100,000

Wenn wir dieses Resultat berechnen, so finden wir, dass die salpetrige Säure, sofern wir den Stickstoff als ihr Radical betrachten, in diesem Salze beinahe gleiche Theile Sauerstoff mit dem Bleioxydul enthält, mit einer Genauigkeit, die fast bis in die letzten Zahlen reicht; dass aber die Zusammensetzung dieses Salzes nicht dem Princip gemäss wird, wenn wir den Sauerstoff des Stickstoffs mit in die Berechnung hineinziehen. In zwei anderen Versuchen erhielt ich 89,5 und 89,66 Proc. Bleioxydul aus diesem Salze.

Wir sehen hier eine neue Bestätigung der vorhin erwähnten Idee, dass in den überbasischen salpetersauren Salzen, in welchen die Säure und das Bleioxydul gleiche Theile Sauerstoff enthalten, der Stickstoff bei der Berechnung als ein einfacher Körper betrachtet werden muss. Wenn aber auf der andern Seite die salpetrige Säure den Sauerstoff nach einem Multiplum des in der Basis befindlichen enthält, so entspricht die Zusammensetzung des [**202**] Salzes dem gewöhnlichen Gesetze nur dann, wenn wir den Sauerstoff des Stickstoffs in die Berechnung mitnehmen. Ich wage über die Ursache dieses sonderbaren Umstands keine Muthmaassung.

Wenn wir die Menge von Basis berechnen, welche 100 Th. salpetrige Säure in den drei hier beschriebenen salpetrigsauren Salzen sättigen, so finden wir, dass diese 100 Th. Säure im basischen Salze mit zweimal so viel, und im überbasischen Salze mit dreimal so viel Bleioxydul, als in dem neutralen Salze, verbunden sind. In den drei salpetersauren Bleioxydul-Salzen findet aber eine solche gesetzmässige Progression nicht statt, denn in ihnen verhalten sich die mit 100 Th. Säure verbundenen Mengen der Basis, wie 1 : 2 : 1,75. Diese Anomalie kann nur darin ihren Grund haben, dass der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper ist, und scheint mir also ein Beweis mehr dafür zu sein.

Es ist leicht einzusehen, dass die Bildung des überbasischen Salzes auf Kosten der salpetrigen Säure geschieht. Ich fand durch einen Versuch, dass dabei Salpetergas entbunden wird, und in diesem Gas konnte ich keine bemerkbare Spur von Stickgas finden. Nach den obigen Berechnungen kann das salpetersaure Bleioxydul, um überbasisches salpetrigsaures Bleioxydul zu werden, ein dem seinigen fast gleiches Gewicht Bleimetall

auflösen. In einem der hier angeführten Versuche hatten zwar 100 Th. Bleisalpeter 116½ Th. Blei aufgelöst; der Versuch war aber in einem langhalsigen Kolben angestellt worden, [**203**] in welchem ein beträchtlicher Theil Salpetergas sich mit dem Sauerstoffgas der hereindringenden Luft verband, und als Salpetersäure in den Kolben zurückfloss. Dieses geschieht besonders, wenn das basische Salz gebildet ist, weil dann 3 Th. der salpetrigen Säure zersetzt und in Salpetergas verwandelt werden müssen, um 1 Th. des Salzes in überbasisches Salz zu verwandeln. In Destillirgefässen geschieht dieses nicht, weil in ihnen die neugebildete Säure sich in der Vorlage ansammelt, wo dann das condensirte Wasser aus leicht begreiflichen Ursachen mehr oder weniger sauer ist, je nachdem die Hitze das Kochen der Flüssigkeit mehr oder weniger ungleich unterhalten hat.

Wenn man in einem offenen Gefäss eine schwachsaure Auflösung von salpetersaurem Bleioxydul mit mehr Blei kocht, so erhält man eine gelbe Auflösung, welche in gelben Krystallen anschiesst. Ich glaubte anfangs, dieses könne ein *Doppelsalz* mit zwei Säuren sein, und suchte es daher mit Genauigkeit zu analysiren, fand aber. dass es sich nicht gleich blieb, dass auch der nämliche Anschuss hier und da gelber war, und dass die letzten Anschüsse salpetrigsaures Bleioxydul in grösserer Menge als die ersten enthielten. Dieses Salz war also nur eine gleichzeitige Krystallisation der beiden vermischten Salze. Durch Pulvern und Aussetzen an der Luft verliert es nach und nach seine gelbe Farbe, und wenn man es dann in Wasser auflöst, so lässt dieses basisches salpetersaures Bleioxydul zurück. [**204**] Wäre dieses Salz wirklich ein Doppelsalz, wo die Säuren die Basis unter sich zur Hälfte getheilt hätten, so müsste es nach dem Glühen 68,9 Proc. Bleioxydul hinterlassen. Ich erhielt aber nur 67,5 bis 68,5 Proc., je nachdem ich frühere oder spätere Anschüsse zu untersuchen hatte.

Noch muss ich eine Erscheinung des *neutralen salpetrigsauren Bleies* erwähnen, welche es wahrscheinlich mit den übrigen salpetrigsauren Salzen gemein hat. Wenn man eine Auflösung dieses Salzes in der Wärme concentrirt, so oxygenirt sich die Säure stärker, und da dann die neugebildete Salpetersäure in dem Salze ¼ mehr Basis findet, als sie sättigen kann, so setzen sich von dem neugebildeten salpetersauren Salze ⅖ als basisches Salz ab, während ⅗ als neutrales salpetersaures Bleioxydul in der Auflösung zurückbleiben. Wenn die Flüssigkeit einen gewissen Grad von Concentration erreicht hat, entsteht darin bei

einer Temperatur, welche dem Siedepunkte nahe kommt, ein Aufbrausen, wobei sich Salpetergas entbindet. und basisches und überbasisches salpetersaures Bleioxydul gebildet werden.

Das neutrale salpetrigsaure Bleioxydul kann sich also auf zweierlei Weise zersetzen. *Entweder* die Säure oxygenirt sich auf Kosten der Luft stärker, und es entsteht eine Mischung von $\frac{2}{5}$ basischem und $\frac{3}{5}$ neutralem salpetersauren Bleioxydul; oder es entbindet sich in der Hitze die Hälfte des Ammoniums der Säure mit so viel Sauerstoff, als nöthig ist, um Salpetergas zu bilden, und der zurückbleibende [205] Sauerstoff verwandelt die andere Hälfte des Ammoniums in Salpetersäure, wobei $\frac{4}{10}$ des Gewichts der salpetrigen Säure als Salpetergas entweichen, während $\frac{6}{10}$ als Salpetersäure zurückgehalten werden, und eine Mischung aus $\frac{7}{8}$ basischem und $\frac{1}{8}$ überbasischem salpetersaurem Bleioxydul bilden. Die Flüssigkeit bleibt, so lange sie kochend ist, ziemlich ungetrübt; nach dem Erkalten setzen sich aber die basischen Salze daraus ab. Das Nämliche geschieht auch, wenn man die Auflösung mit Wasser verdünnt. Die Verwandelung der salpetrigen Säure in Salpetersäure, durch eine veränderte Vertheilung des Sauerstoffs an verschiedenen Portionen des Radikals, ist dieser Säure mit den übrigen unvollkommenen Säuren gemein.

4. Andere salpetrigsaure Salze.

Ich habe versucht, mittelst des salpetrigsauren Bleioxyduls andere salpetrigsaure Salze zu bereiten, indem ich schwefelsaure Salze mit demselben vermischte, habe bis jetzt aber wenig mehr als die Ueberzeugung von der Möglichkeit sie darzustellen erhalten. Wenn ich so z. B. schwefelsaures *Kupferoxyd* mit salpetrigsaurem Bleioxydul vermischte, erhielt ich eine grasgrüne Auflösung, welche an der Luft nach und nach basisches salpetersaures Kupferoxyd absetzte, und endlich nach einigen Wochen wiederum blau wurde. Dasselbe erfolgte noch geschwinder in der Wärme. Ich versuchte dieses Salz aus salpetersaurem Kupferoxyd durch [206] Digestion über Kupfer zu bereiten, es wollte mir aber nicht gelingen, ein salpetrigsaures Salz zu erhalten, wahrscheinlich weil die salpetrige Säure mit dem Kupferoxyd kein solches basisches Salz als mit dem Bleioxyd giebt.

Salpetrigsaures Ammoniak auf die nämliche Weise, wie das salpetrigsaure Kupferoxyd bereitet, ist ein farbenloses Salz. welches bei einer nicht sehr erhöheten Temperatur sich zer-

setzt. Bei 40° bis 50° fährt die Auflösung immer fort Gasbläschen zu entbinden, welche reines Stickgas sind; bis zum Kochen erhitzt, schäumt es stark, und die Gasentbindung wird häufiger, und so lange die Auflösung nicht zu sehr concentrirt ist, wird nichts als Stickgas erzeugt, wobei die Auflösung ihre Neutralität behält. Ich versuchte das Salz in trockener Gestalt darzustellen, indem ich diese Auflösung in flachen Glasschalen in einem trockenen Luftzuge stehen liess, und erhielt eine undeutlich krystallisirte Salzmasse, welche salpetersaurem Ammoniak gleich war. In einer kleinen Retorte geschmolzen, gab sie sehr viel Gas und eine Menge mit Ammoniak sehr stark beladenes Wasser. Das erhaltene Gas wurde durch Sauerstoffgas nicht geröthet, und hatte alle Eigenheiten des oxydirten Stickgas.

Diese Erscheinungen sind leicht zu erklären. Die salpetrige Säure neutralisirt eine Menge Basis, welche $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als die Säure enthält. Der Sauerstoff der Säure (der des Stickstoffs nicht darin eingerechnet) ist dann genau hinlänglich allen [207] durch höhere Oxydirung des Ammoniaks hervorzubringenden Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, wobei der Stickstoff der Säure und der des Ammoniaks in Gasform zugleich entbunden werden. Das salpetrigsaure Ammoniak zersetzt sich also, wenn es nicht eine zu concentrirte Auflösung darstellt, in Wasser und Stickgas, und vielleicht giebt dieses Salz die wohlfeilste und sicherste Methode an die Hand, um sich dieses Gas in reinem Zustande zu verschaffen. Die Säure und das Alkali geben gleiche Mengen Stickstoff her; das Alkali enthält aber $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Ammonium als die Säure. Wenn das trockene Salz erhitzt wird, und dabei, wie wir gesehen haben, ganz andere Zerlegungsproducte hervorbringt, so lassen sich diese auf folgende Weise erklären: Das salpetrigsaure Ammoniak zerlegt sich auf der einen Seite wie das salpetrigsaure Bleioxydul in Salpetergas, salpetersaures Ammoniak und freies Ammoniak (weil das Alkali kein basisches Salz darstellen kann), und auf der andern Seite fährt ein anderer Theil des Alkali fort, sich in Wasser und in Stickgas zu zerlegen; und da das Salpetergas und das Stickgas im Entstehen einander berühren, so bilden sie oxydirtes Stickgas, und die Producte dieser doppelten Zerlegung werden oxydirtes Stickgas, Wasser, freies Ammoniak, und salpetersaures Ammoniak, welches, indem es sich ferner zersetzt, die Menge des oxydirten Stickgases und des Wassers vermehrt.

[208] Ich glaube, dass durch diese Versuche *erstens* die Lehre von der *Zusammensetzung der Salpetersäure* mehr ins Klare gesetzt wird, und *zweitens* glaube ich durch sie dargethan zu haben, dass die *salpetrige Säure* eine selbständige, eigene Salze mit den Basen hervorbringende Säure ist, welche eine Menge Basis neutralisirt, deren Sauerstoff $\frac{1}{4}$ von dem der Säure beträgt. Einige neuere Chemiker hatten in dieser Säure eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetergas sehen wollen, welche durch Sättigung mit Basen zerlegt werde. Diese Meinung war aber auf Versuche gestützt, welche das wohl nicht bewiesen, was sie beweisen sollten.

Die Kenntniss der salpetrigen Säure ist zur Erklärung einiger Erscheinungen, welche die Salpetersäure zeigt, unentbehrlich. Es ist z. B. bekannt, dass verdünnte Salpetersäure, aus concentrirter farbenloser Säure gebildet, für mehrere Metalle ein weit schlechteres Auflösungsmittel ist, als die durch Verdünnung von rauchendem Salpetergeist erhaltene Säure. Wäre die rauchende Salpetersäure nichts als eine Auflösung von Salpetergas in Salpetersäure, so würde sich nicht begreifen lassen, wie das Salpetergas hier so wirksam sein könnte, da es von den aufzulösenden Körpern nicht zerlegt wird. Wenn wir dagegen wissen, dass salpetrige Säure eine Säure eigner Art ist, welche sich leichter als die Salpetersäure zerlegen lässt, so hat die grössere Wirksamkeit der aus der rauchenden durch Verdünnung gebildeten Säure für uns nichts Räthselhaftes.

---

[235] Die Gesetze der Verbindungen des Wassers, und der Bildung der basischen Salze und der Doppelsalze enthaltend; sammt den Resultaten der ganzen Untersuchung.

Ich habe in meiner Abhandlung und in den beiden Fortsetzungen derselben die Meinung geäussert, das *Wasser* vertrete in den Säuren die Stelle der Basen und in den Basen die Stelle der Säuren; auch habe [236] ich als Vermuthung, zu der mich das von mir aufgefundene Gesetz der Bildung der unorganischen Körper berechtige, den Satz aufgestellt, dass die Salze des *Krystallwassers* stets so viel enthalten, dass der Sauerstoff desselben entweder ein *Multiplum* oder ein *Submultiplum*, nach einer ganzen Zahl, von dem in der Basis des Salzes ent-

haltenen Sauerstoff ausmache*). Ich will mich bemühen, durch die in dieser Abhandlung zu beschreibenden Versuche über diese Materie ein helleres Licht zu verbreiten. Die ausnehmende Schwierigkeit, völlig genau zu beobachten, und die Unmöglichkeit, meine Ideen über die Zusammensetzung des Wasserstoffs schon jetzt entscheidend zu prüfen, sollten mich vielleicht abgehalten haben, mehrere derselben mitzutheilen; zu strenge Forderungen einer nicht zu erreichenden [237] Vollkommenheit haben uns indess schon um manche nützliche Arbeit gebracht, welche von mehreren gepflegt, der Wissenschaft von Gewinn gewesen sein würde.

Ehe ich die Erzählung dieser Versuche anfange, will ich einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken über einige Gegenstände, die mit ihnen in naher Beziehung stehen. Und zwar zuerst etwas über die *Unmöglichkeit, einige Säuren für sich darzustellen.*

Durch die trefflichen Versuche der Herren *Gay-Lussac* und *Thenard* wissen wir, dass sich die Salzsäure von den Körpern, mit denen sie verbunden ist, nicht trennen lässt, so oft es an Wasser fehlt, womit sie sich im Entstehungs-Augenblick ver-

---

*) *Annalen* a. a. O. S. 225. Anm. (S. 126 dieser Ausgabe). *Davy's* Versuche hatten mir gedient, darzuthun (*Ann.* B. 37. S. 459), dass die gasförmige Salzsäure eine solche Menge Wasser enthält, dass der Sauerstoff desselben genau hinreicht, die Menge Metall zu oxydiren, welche erforderlich ist, um mit der wasserfreien Salzsäure ein neutrales Salz hervorzubringen; das nämliche hat Hr. *Gay-Lussac* in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Verbindungen der Gasarten unter einander (*Ann.* B. 36. S. 16 f.) von dem Sauerstoffgehalt der Basen in Neutralsalzen bewiesen. Ein anderer Versuch hatte mich belehrt, dass die Schwefelsäure durch Kochen nur so lange stärker concentrirt werden kann, bis das rückständige Wasser nur noch ein Drittel so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure enthält, das heisst, bis die Menge des Sauerstoffs im Wasser derjenigen gleich ist, welchen eine zur Sättigung der nämlichen Menge Schwefelsäure erforderliche Menge einer Basis enthält. Die Zusammensetzung des Wassers hatte ich bei diesen Berechnungen so angenommen, wie sie mir diejenige von meinen (*Ann.* B. 37. S. 461, S. 80 dieser Ausgabe) mitgetheilten Analysen gegeben hatte, welche mit der von *Biot* und *Arago* gemachten Wägung der Gasarten übereinstimmte, nämlich in 100 Gewichtstheilen zu $11\frac{3}{4}$ Th. Wasserstoff und $88\frac{1}{4}$ Th. Sauerstoff. Herr *Gay-Lussac* nimmt sie in seiner erwähnten Abhandlung (a. a. O. S. 86) an zu $13\frac{1}{4}$ Th. Wasserstoff und $86\frac{3}{4}$ Th. Sauerstoff, ohne doch ein anderes Gewicht der beiden Gasarten, als das von *Biot* und *Arago* gefundene, anzugeben. Man lese darüber das nach, was ich in der zweiten Fortsetzung meiner Abhandlung, oben S. 134 in einer Anmerkung gesagt habe.

binden kann. Die Folgerungen sind bekannt, welche der berühmte *Davy* hieraus gezogen hat. [31]) [238] Da an einer richtigen Ansicht dieser Sache sehr viel gelegen ist, so wollen wir uns ein wenig nach dem Verhalten anderer Säuren unter ähnlichen Umständen umsehen.

Der *Schwefel* besitzt, wie wir Veranlassung haben zu glauben, 4 Oxydations-Stufen. Die erste und zweite kennen wir nur in Verbindung mit Salzsäure; der dritte ist die schweflige Säure und der vierte die Schwefelsäure. Kein Chemiker hat jemals wasserfreie Schwefelsäure hervorgebracht, und wer sie zu erhalten versucht, wird immer schweflige Säure bekommen. Wenn man z. B. Schwefel in völlig trockenem Sauerstoffgas verbrennt, so wird nur eine sehr kleine Spur von Schwefelsäure gebildet, die allein durch Vermittelung des im Schwefel befindlichen Wasserstoffs entsteht, welcher Wasser erzeugt. Trocknet man schwefelsaures Eisenoxyd oder Alaun mit hinlänglicher Sorgfalt, und versucht die Schwefelsäure aus ihnen durch Hitze auszutreiben, so erhält man Sauerstoffgas und schweflige Säure, ohne dass sich eine Spur von Schwefelsäure verdichtet; lässt man aber Wasserdämpfe über diese erhitzten Salze fortsteigen, so erhält man sogleich in der Vorlage condensirte Schwefelsäure. Es ist auf der andern Seite bekannt, dass, wenn man schwefelhaltige Salzsäure in Wasser wirft, schweflige Säure entbunden wird, und wiederhergestellter [239] Schwefel sich niederschlägt. Wir können also mit Sicherheit annehmen, dass von den vier nun bekannten Oxydations-Stufen des Schwefels nur eine einzige, die schweflige Säure, für sich darstellbar ist.

Auch die *Salpetersäure* lässt sich nicht ohne Wasser darstellen. Versucht man es, so wird man nichts als Sauerstoffgas und salpetrige Säure erhalten. Kommen aber diese Gasarten über Wasser miteinander in Berührung, so wird die aufgehobene Verwandtschaft zwischen der salpetrigen Säure und dem Sauerstoff wieder wirksam, und es entsteht eine Verbindung von Salpetersäure und Wasser. Die Salpetersäure besteht also nicht für sich, sondern es ist dazu die Gegenwart eines zweiten oxydirten Körpers unentbehrlich. Wäre nun die Salpetersäure keiner niedrigeren, für sich darstellbaren Oxydations-Stufe fähig, und wäre die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu ihrem Radicale sehr gross, so würde, wie man leicht einsieht, es ganz unmöglich sein, diese Säure mit einer wasserfreien, wenn auch weit kräftigeren, Säure aus einer Verbindung durch Hitze auszutreiben; denn es würden sich in diesem Falle zwei grosse Verwandt-

schaften gegen die einzige der wasserfreien Säure entgegenstellen, nämlich die Verwandtschaft der Salpetersäure zur Basis der Verbindung und die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Radical der Säure, welche beide aufgehoben werden müssten, wenn die Trennung vor sich gehen sollte. Nun ist [240] aber nicht selten die Verwandtschaft eines Radicals zum Sauerstoff eine unvergleichlich grössere Kraft, als die einer Säure zu einer Basis. Es ist also sehr natürlich, dass eine Säure, welche für sich nicht darstellbar ist, und deren Radical eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, nicht ohne Dazwischenkunft von Wasser, oder von irgend einem andern oxydirten Körper (welcher die Stelle der Basis vertritt), aus ihren Verbindungen getrennt werden kann.

Gerade dieses ist mit der *Salzsäure* der Fall, und sie hat daher die Eigenschaften, welche den scharfsinnigen *Davy* zu seinen gegen unsere jetzigen Begriffe streitenden Ideen von dieser Säure geführt haben, mit der Schwefelsäure, der Salpetersäure, und, wie wir unten sehen werden, noch mit mehreren andern Säuren gemein. Die Versuche, welche man zur Zerlegung der Salzsäure angestellt hat, beweisen, dass das Radical dieser Säure, wenn auch nicht unter allen bekannten Körpern die grösste, doch auf jeden Fall eine vorzüglich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt. Wenn wir aber geglühtes salzsaures Natron mit geschmolzener Boraxsäure in der Glühhitze zu zerlegen versuchen, so setzen wir die schwache Verwandtschaft zwischen der Boraxsäure und dem Alkali der weit stärkern Verwandtschaft der Salzsäure zum Alkali und zugleich der unendlich grössern Verwandtschaft des Radicals der Säure zum Sauerstoff entgegen. [241] Dass hier keine Trennung der Salzsäure von der Basis möglich ist, erhellt hieraus aufs deutlichste.

Wenn ferner der berühmte *Davy*, in seinen Versuchen über das *oxygenirt-salzsaure Gas*, dieses Gas durch Kohlen, die er eine Stunde lang darin glühend erhielt, zu zersetzen hoffte, so würde dieses voraussetzen, dass die Kohle eine grössere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff als das Radical der Salzsäure besitze. Denn lässt sich die Salzsäure für sich nicht darstellen, so hatte die Kohle in *Davy*'s Versuch nicht die kleine Portion Sauerstoff, welche die oxygenirte Salzsäure mehr als die gemeine Salzsäure enthält, von dem Radical zu trennen, sondern die ganze in der Verbindung befindliche Menge von Sauerstoff abzuscheiden. Nun hat aber die Kohle eine weit geringere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff, als das Radical der Salzsäure;

dieser Versuch kann also nicht als ein gültiger Beweis angesehen werden, dass die oxygenirte Salzsäure keinen Sauerstoff enthalte. Ich hoffe, man wird die Richtigkeit des Angeführten deutlich einsehen.

Eine zweite vorläufige Bemerkung betrifft das *Krystallwasser der Salze.*

Wenn man einen Körper in fester Form, der Wasser in seiner Mischung enthält, untersucht, darf man nicht aus der Acht lassen, dass er das Wasser auf zweierlei Weise in sich schliessen kann: entweder chemisch gebunden als einen integrirenden Bestandtheil, oder in den Zwischenräumen einer grössern [242] zusammenhängenden Masse nur mechanisch eingeschlossen. Das Innere der Salzkrystalle ist kein völliges Continuum, sondern von ganz kleinen, ungleich gestalteten Poren unterbrochen, in welchen der Krystall eine kleine Menge der Mutterlauge, aus der er angeschossen ist, einschliesst. Dieses ist die Ursache, warum regelmässige Salzkrystalle, ungeachtet sie ihre Entstehung einer Kraft verdanken, welche sie aus aller chemischen Verbindung mit den in der Auflösung noch rückständigen Körpern scheidet, doch immer eine kleine Menge von den fremden Stoffen der Mutterlauge enthalten, man mag die Oberfläche noch so wohl abwaschen. Der rohe Salpeter z. B., welcher aus der ersten Lauge anschiesst, giebt braungelbe Krystalle. Der Salpeter ist aber weder mit dem farbigen Extractivstoff, noch mit dem salzsauren Alkali, welche man darin antrifft, chemisch verbunden. Durch ein Vergrösserungsglas sieht man deutlich, dass das weisse Salz eine gelbe Materie in seinen Poren einschliesst; und das nämliche muss auch mit den nicht färbenden Unreinigkeiten der Fall sein. Je unreiner die Mutterlauge ist, je mehr muss also der darin gebildete Anschuss mit fremden Körpern beladen sein; und das Reinigen durch wiederholte Krystallisation gründet sich darauf, dass das aufs neue anschiessende Salz eine mit immer weniger fremden Stoffen beladene Mutterlauge mechanisch einschliesst. Ein grosser Krystall umschliesst in seinen Poren verhältnissmässig mehr Mutterlauge, als ein kleiner, und [243] je kleiner der Krystall ist, desto freier ist er von Mutterlauge. In den Zuckerraffinerien z. B. ist der Syrup, welchen man, um weissen Hutzucker hervorzubringen, unter stetem Umrühren in sehr kleinen Körnern krystallisiren lässt, nicht selten mehr gefärbt, als der, von welchem der Zuckerkand unter langsamer Abdunstung in grossen gelben oder wohl gelbbraunen Krystallen anschiesst; wovon die Ursache aus dem, was

hier gesagt worden, in die Augen fällt. Ebenso hat man bei der Reinigung des Salpeters zu Feuerwerken schon lange die präcipitirte körnige Krystallisation des Salpeters angewendet; auch wissen wir durch die Versuche der Herren *Thenard* und *Roard*, dass Alaun auf die nämliche Weise leicht gereinigt werden kann.

Wenn man ein in sehr kleinen Körnern angeschossenes und gut getrocknetes Salz pulvert, so giebt es sogleich ein staubig trockenes Pulver. Wenn man dagegen das nämliche gut getrocknete, aber in grösseren Krystallen geformte Salz zu pulvern anfängt, so erhält man ein feuchtes, etwas zusammenhängendes Pulver, welches von der eingeschlossenen Mutterlauge herrührt, die beim Oeffnen der kleinen Zwischenräume herausdringt und das Pulver anfeuchtet. Lässt man dieses nun trocknen, so kann man es zu staubigem Pulver reiben*).

[**244**] Das mechanisch eingeschlossene Wasser geht im Feuer gewöhnlich zugleich mit dem Krystallwasser weg; in denjenigen Salzen aber, welche kein Krystallwasser enthalten, und welche man, ohne sie vorher zu zerkleinern, einer höheren Temperatur aussetzt, verwandelt es sich plötzlich in Dampf und zersprengt die Krystalle mit heftigem Krachen. Daher kommt das *Verknistern* einiger Salze. Das von einem Salze durch das Verknistern entfernte Wasser kann also nicht Krystallwasser sein, weil es eine ungleiche Vertheilung des Wassers im Salze voraussetzt, welche der Idee von einer chemischen Verbindung gerade entgegen ist. Aus dieser Ursache sind auch die Angaben der Chemiker von der Menge sogenannten Krystallwassers in verknisternden Salzen immer so verschieden gewesen; je nachdem sie grössere oder kleinere Krystalle zu ihren Versuchen nahmen, war des entweichenden mechanisch eingemengten Wassers mehr oder weniger.

Die verknisternden Salze enthalten *kein Krystallwasser*, obgleich das Verknistern einen Gehalt an Krystallwasser keineswegs ausschliesst; denn man kann sich eine krystallisirte Verbindung vorstellen, deren Krystallwasser nur in einer sehr hohen Temperatur verjagt werden kann, und wo also das eingeschlossene Wasser weit eher ausgetrieben wird. So weit aber, als unsere jetzige Erfahrung reicht, kommen alle Verbindungen mit Wasser, welche das Wasser sehr stark zurückhalten, bei

*) Einige Salze besitzen jedoch im Zustande der völligen Trockenheit die Eigenschaft, ein etwas zusammenhängendes Pulver zu geben.

einer nicht sehr erhöhten Temperatur in Fluss, und [245] das mechanisch in den Krystallen eingeschlossene Wasser geht durchs Kochen fort.

Ich habe diese Bemerkungen vorausgeschickt, um zu zeigen, wie es nicht selten eine schwierige Sache ist, das Krystallwasser eines Salzes mit völliger Schärfe zu finden. Dieses wird aber mit der Zeit sehr leicht sein. Denn wenn das Gesetz für den Gehalt der Salze an Krystallwasser einmal ausgemacht ist, so bedarf es dann nur annähernder Versuche, um unter mehreren Möglichkeiten das wahre Verhalten herauszufinden. Ich glaube in meinen hier zu erzählenden Versuchen dieses Gesetz gefunden und durch hinlängliche Beispiele bewiesen zu haben. In den meisten Fällen habe ich zu diesen Versuchen die körnige Krystallisation gewählt, und wenn das Salz nicht allzu verwitternd war, habe ich es zu staubigem Pulver gerieben, in der trockenen Luft einige Stunden liegen lassen, und es dann in einem genau gewogenen Platintiegel erhitzt. Auch habe ich mehrere Krystallformen des nämlichen Salzes untersucht, dabei aber keinen Unterschied im Wassergehalt finden können.

Meine gegenwärtige Abhandlung zerfällt in die vier folgenden Abtheilungen: *Erstens* Gesetze für die Verbindungen des Wassers mit Säuren, mit Basen und mit Salzen; *Zweitens* Gesetze für die Bildung der basischen Salze; *Drittens* Gesetze für die Bildung der Doppelsalze; *Viertens* Allgemeine Uebersicht der Resultate meiner Versuche.

[246] I. Gesetze für die Verbindungen des Wassers.

A. *Verbindungen des Wassers mit Säuren.*

1. Weinsteinsäure.

Zehn Gramm feingeriebene trockene Weinsteinsäure wurden in Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxydul, so lange noch ein Niederschlag entstand, erhitzt. Die Mischung wurde zum Trocknen abgeraucht, wobei die freie Essigsäure grösstentheils verdampfte. Die rückständige Masse mit Wasser aufgeweicht und auf dem Filtro gut ausgewaschen, gab 23,51 g weinsteinsaures Bleioxydul.

Fünf Gramm weinsteinsaures Bleioxydul mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, gaben in drei verschiedenen Versuchen 4,2318, 4,229 und 4,228 g schwefelsaures Bleioxydul. Das

weinsteinsaure Bleioxydul muss also folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Weinsteinsäure	37,75	100,00
Bleioxydul	62,25	164,87
	100,00	264,87

Es enthalten diesem zufolge 23,51 g weinsteinsaures Bleioxydul 8,875 g trockener Säure; in 100 Th. krystallisirter Säure befinden sich 11,25 Th. Wasser, und 100 Th. wasserfreier Weinsteinsäure verbinden sich mit 12,7 Th. Wasser, worin sich 11,2 Th. Sauerstoff befinden. Das von 100 Th. dieser Säure gesättigte Bleioxydul enthält aber 11,788 Th. Sauerstoff: es ist also, der kleinen Differenz ungeachtet, [**247**] ziemlich klar, dass die krystallisirte Weinsteinsäure eine Menge Wasser enthält, deren Sauerstoff dem der Basis gleich ist, welche die nämliche Menge Weinsteinsäure sättigt. Bei den Versuchen, welche ich angefangen habe, um die Gesetze der Bildung organischer Producte aufzusuchen, die ich künftig bekannt machen werde, habe ich in der *Weinsteinsäure* nicht mehr als 56,384 Proc. Sauerstoff (gegen 39,206 Th. Kohlenstoff und 4,41 Th. Wasserstoff) gefunden*), welches beinahe fünfmal so viel ist, als das 100 Th. Weinsteinsäure sättigende Wasser enthält. Ich muss hier die Bemerkung wiederholen, dass vielleicht ein etwas zu grosser Sauerstoffgehalt der Basen in meinen Bestimmungen die Ursache ist, warum die meisten Säuren diesen Sauerstoffgehalt etwas geringer bestimmen, als er nach Berechnung aus dem Sauerstoffgehalte der sie sättigenden Basen sein sollte. Ich habe aber diesen kleinen Fehler, so weit es möglich [**248**] gewesen ist, überall proportional zu machen gesucht, so dass die erste völlig richtige und gehörig bewährte Analyse einer Säure oder eines Oxydes alle diese Bestimmungen auf einmal berichtigen könne.

*) Um die Angabe von allen Berechnungsfehlern frei zu erhalten, bemerke ich, dass ich von 3 g sehr streng getrocknetem weinsteinsaurem Bleioxydul in zwei Versuchen, mit unbedeutender Verschiedenheit, 3,7555 g kohlensauren Kalk und 0,425 g Wasser erhalten habe. Wenn nun die Zusammensetzungen des weinsteinsauren Bleioxyduls, des kohlensauren Kalks und des Wassers richtig bestimmt sind, so muss das in der Rechnung Fehlende Sauerstoff sein. Da aber alle diese Bestimmungen ein wenig fehlerhaft sein können, auch abgesehen von den Beobachtungsfehlern, so kann auch der bestausgeführte Versuch ein bis auf 0,01 fehlerhaftes Resultat geben.

2. Citronensäure.

Krystallisirte Citronensäure wurde fein gepulvert und in der Sonne etliche Stunden getrocknet. Dann wurden

a) 5 g davon in Wasser aufgelöst und mit 15 g feingeriebenem, den Augenblick vorher geglühtem Bleioxydul gemischt, langsam bis zum Trocknen abgedampft, und das mit freiem Bleioxydul gemischte Bleisalz alsdann auf einer Sandkapelle in einer so strengen Hitze, als es nur ertragen konnte, bis dass es nicht mehr an Gewicht verlor, getrocknet. Die Mischung wog nun 18,95 g. Die Säure hatte also 21 Procent Wasser enthalten.

b) 10 g von der nämlichen Citronensäure mit essigsaurem Bleioxydul, auf die nämliche Weise wie die Weinsteinsäure behandelt, gaben 23,756 Th. citronensaures Bleioxydul.

c) 5 g der nämlichen Citronensäure in einer gelinden Hitze geschmolzen, so lange als sie in dieser Hitze etwas verloren, und bis die Masse wiederum fest wurde, hatten 0,354 g oder 7,08 Procent an Gewicht eingebüsst.

d) 10 g citronensaures Bleioxydul mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, gaben 9,056 g schwefelsaures Bleioxydul, worin sich 6,666 g Bleioxydul [249] befinden. Dieses Salz enthält also ein Drittel seines Gewichts an Säure, und ist folgendermaassen zusammengesetzt:

Citronensäure	33,333	100
Bleioxydul	66,667	200
	100,000	300

Diesem nach sättigen 100 Th. Citronensäure eine Menge Basis, welche 14,3 Th. Sauerstoff enthält. Wenn wir den Versuch b) nach dieser Analyse berechnen, so finden wir wiederum, dass die Citronensäure 20,85 Procent Wasser enthalten hat. Nun aber hatte diese Säure bei einer zur Zersetzung noch nicht hinreichenden Temperatur 7,08 Procent Wasser verloren (c); dieses macht von dem ganzen Gehalt ungefähr ein Drittel aus. Die noch rückständigen 13,77 Th. Wasser waren an die Säure durch eine stärkere Verwandtschaft gebunden. Wenn nun aber 79,15 Th. trockener Citronensäure 13,77 Th. stärker gebundenes Wasser enthalten, so müssen 100 Th. wasserfreier Säure sich mit 17,14 Th. Wasser verbinden; diese enthalten aber 15 Th. Sauerstoff, oder etwas mehr als das Bleioxydul, welches 100 Th. trockener Säure sättigen. Diese kleine Verschieden-

heit rührt daher, dass es unmöglich ist, mit Körpern, welche sich in einer etwas erhöhten Temperatur so leicht zersetzen, wie die Citronensäure, völlig genaue Resultate zu erhalten. Wir sehen also hieraus, dass die Citronensäure eine Menge Krystallwasser enthält, welche man, ohne die Zusammensetzung der Säure zu verändern, entfernen kann, [250] und dass dieses Krystallwasser die Hälfte von dem mit der Citronensäure inniger verbundenen Wasser ausmacht.

3. Sauerkleesäure.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass die Sauerkleesäure in trockener Luft verwittert. Ich glaubte anfangs, sie werde dabei alles Wasser verlieren, und setzte daher verschiedene Portionen krystallisirter Sauerkleesäure einer etwas über den Siedepunkt des Wassers erhöhten Temperatur aus. Sie verwandelten sich in eine zusammenhängende lockere Masse, verloren aber niemals vollkommen gleiches Gewicht. Doch variirten die Versuche nur zwischen 28 und 29 bis 29,3 Procent; im letzteren Fall sah man indess deutlich, dass eine Sublimation der Sauerkleesäure angefangen hatte; denn die Oberfläche derselben war mit zarten krystallinischen Nadeln bedeckt.

Ich mischte nun auf einem gewogenen Glasschälchen 4 g gepulverte und in der Luft eine Stunde lang getrocknete Sauerkleesäure mit 20 g fein geriebenem, den Augenblick zuvor ausgeglühtem Bleioxydul, übergoss die Mischung mit Wasser, und trocknete sie geschwind ein, wobei sie mehrere Male umgerührt wurde. Die Säure und das Bleioxydul hatten nun 1,68 g an Gewicht verloren. Ich wiederholte diesen Versuch noch einmal, ganz mit dem nämlichen Erfolg. Es enthalten folglich 10 Th. Sauerkleesäure 42 Th. Wasser.

[251] 10 g wohl getrocknetes sauerkleesaures Bleioxydul wurde in einer offenen und genau gewogenen Glasschale im Glühfeuer verbrannt. Die Schale verlor hierdurch in verschiedenen Versuchen 2,52 bis 2,53 g. Das rückständige Bleioxydul hatte eine glänzend gelbe Farbe. Das *sauerkleesaure Bleioxydul* besteht diesem nach aus

Sauerkleesäure	25,2	100,0
Bleioxydul	74,8	296,6
	100,0	396,6

Also sättigen 100 Th. Sauerkleesäure eine Menge Basis, deren Sauerstoff 21,2 Th. beträgt. Nun haben wir gesehen, dass

100 Th. krystallisirte Sauerkleesäure 42 Th. Wasser enthalten, von welchem sie 28 bis 29 Th. im Verwittern verlieren. Es sind aber 28 Th. genau $\frac{2}{3}$ von 42 Th. Die verwitterte Sauerkleesäure behält also 1 Th. Wasser auf je 2 Th., die sie verliert. Wenn wir dieses für 100 Th. wasserfreier Sauerkleesäure berechnen, so vereinigen sich diese mit 72,414 Th. Wasser, und von diesem verlieren sie beim Verwittern 48,276 Th. Die noch rückständigen 24,138 Th. Wasser, welche nur durch andere, gegen sie stärker negativ-elektrische Körper herausgetrieben werden können, enthalten 21.3 Th. Sauerstoff.

4. Resultate.

Wir kennen also keine von den drei hier analysirten Pflanzensäuren im reinen Zustande, und es lässt sich muthmaassen, dass sie, wie die vorhin erwähnten Mineralsäuren, *für sich nicht darstellbar sind.*

[252] Wir sahen ferner, dass sowohl die Citronensäure als die Sauerkleesäure eine Portion Wasser enthalten, welche ausgetrieben werden kann, und sich ganz wie Krystallwasser verhält, während die Säure mit einer andern Portion Wasser verbunden bleibt, die ganz die Rolle einer Basis spielt, und sich nur durch eine stärkere Basis von ihr trennen lässt. Wir können diese Verbindungen mit Wasser füglich als Salze ansehen, in welchen das Wasser die Basis ist, und sich ganz wie die schwächern Basen unter den Metalloxyden verhält, die sich sowohl mit Säuren als mit andern Basen verbinden können. Wenn wir das in der krystallisirten Sauerkleesäure durch Verwitterung verflüchtigte Wasser für Krystallwasser ansehen, so enthält dieses zweimal so viel Sauerstoff, wie der als Basis anzusehende Antheil des Wassers.

Dass diese Bestimmungen unrichtig sein sollten, weil doch das sauerkleesaure Bleioxydul Wasser enthalten könnte, ist nicht wahrscheinlich, denn von 5 g wohl getrocknetem sauerkleesaurem Bleioxydul, die ich auf eine schickliche Weise in verschlossenen Gefässen verbrannte, habe ich in zwei Versuchen nur 0,077 bis 0,09 g Wasser erhalten, zugleich mit einer Menge Kohlensäure, welche 3,708 g kohlensauren Kalk hervorbrachte. Wenn wir die Zusammensetzung der *Sauerkleesäure* nach der Analyse des sauerkleesauren Bleioxyduls, des kohlensauren Kalks, der Kohlensäure und des Wassers berechnen, so muss diese Säure aus 34,9 Th. Kohlenstoff, beinahe 1 Th.

Wasserstoff und 64,1 Th. [253] Sauerstoff zusammengesetzt sein. Wir haben aber gesehen, dass 100 Th. Sauerkleesäure sich mit so viel Basis verbinden, als 21,2 Th. Sauerstoff enthalten, und es sind $21,2 \times 3 = 63,6$. Wir können also als ausgemacht annehmen, dass die Sauerkleesäure dreimal so viel Sauerstoff als die Basis, von der sie gesättigt wird, enthalten muss. Endlich sahen wir, dass das in der krystallisirten Sauerkleesäure enthaltene Wasser genau so viel Sauerstoff als die Säure selbst in sich schliesst.

[254] B. *Verbindungen des Wassers mit Basen.*

1. Alkalien und alkalische Erden.

Dass sich bei der Reduction der Alkalien zu Metallen durch weissglühendes Eisen eine sehr grosse Menge Wasserstoffgas entbindet, hat mehrere Chemiker veranlasst, Wasser in den geglühten fixen Alkalien zu suchen. Die Resultate ihrer Versuche sind aber ungleich ausgefallen, obgleich man deutlich sieht, dass sie um den nämlichen Punkt schwanken.

Da es vielleicht nicht möglich ist, ein völlig reines, trockenes kaustisches Alkali darzustellen, welches weder Kohlensäure, noch Erden, noch andere fremde Stoffe enthält, und also Versuche mit einem solchen Alkali kein recht genaues Resultat geben können, so wählte ich zu diesen Untersuchungen den *Kalk* und die *Magnesia*, überzeugt, dass dasjenige, was für die eine von diesen stärkeren Basen als Regel geltend ist, auch für die anderen gelten müsse.

Kalk.

Reiner gebrannter Kalk wurde mit Wasser gelöscht, getrocknet und noch einmal in einem Platintiegel streng geglüht, wobei sich alle in dem Kalk noch rückständige Kohlensäure mit den Wasserdämpfen entfernen liess. — a) 10 g von diesem kaustischen Kalke wurden mit Wasser gelöscht, so geschwind als möglich eingetrocknet, und zuletzt über einer Weingeistlampe sehr hoch über den Siedepunkt des Wassers erhitzt. Sie hatten 3,21 g am Gewichte [255] zugenommen. — b) Dieser Versuch wurde mit 30 g reinem Kalk wiederholt, und gab 39,75 g wasserhaltenden Kalk.

In beiden Versuchen hatten also 100 Th. Kalk 32,1 bis 32,5 Th. Wasser in sich aufgenommen. Da im letzteren Versuch die grössere Masse eine später erfolgende Austrocknung

voraussetzt. so sieht man leicht ein, wie das Resultat durch Aufnehmen von etwas Kohlensäure vergrössert werden musste. Nun enthalten 100 Th. Kalk 23,16 Th. Sauerstoff, und 32,1 Th. Wasser enthalten 26,5 Th. Sauerstoff. Der kleine Ueberschuss rührt offenbar von aufgenommener Kohlensäure während des Eintrocknens her. Diese Versuche zeigen also, dass der Kalk eine Menge Wasser aufnimmt, deren Sauerstoff dem der Erde gleich kommt.

Magnesia.

a) Um den Sauerstoffgehalt der Magnesia zu bestimmen, liess ich reine schwefelsaure Magnesia in der Hitze ihr Krystallwasser verlieren. löste das leicht ausgeglühte Salz in Wasser auf, und schlug die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt nieder. 10 g geglühte schwefelsaure Magnesia gaben 19.43 g geglühten schwefelsauren Baryt, welchen 66,64 Th. Schwefelsäure entsprechen.

b) 5 g kaustische Magnesia*) in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und in einem gewogenen [256] Platinatiegel abgeraucht und geglüht, hinterliessen 14,742 g schwefelsaure Magnesia, welche beim Wiederauflösen eine Spur von Magnesia absetzte, und also in der zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure angewandten Hitze ein wenig Säure eingebüsst hatte. Nach diesem Versuche enthält das trockene Salz 66,1 Th. Schwefelsäure.

Obgleich es wohl möglich sein kann. dass dieser Versuch ein für sich richtigeres Resultat als der vorige gegeben hat, so werde ich mich jedoch hier jenes bedienen, weil alle der Berechnung zu Grunde liegenden Versuche den nämlichen proportionellen Fehler haben.

Die schwefelsaure Magnesia besteht also aus

Schwefelsäure	66,64	100,00
Magnesia	33,36	50.06
	100,00	150,06

*) Sie war aus kohlensaurer Magnesia bereitet worden, welche ich mit reinem kohlensaurem Kali aus einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia kochend heiss niedergeschlagen hatte, mit Beobachtung der Vorsicht, dass nicht alle Magnesia niedergeschlagen wurde; eine Vorsicht. ohne welche die niedergeschlagene Magnesia kohlensaures Kali enthält, welches das Wasser nicht auswaschen kann, da denn das Resultat anders ausfällt.

Es enthalten folglich 100 Th. Magnesia, nach dieser Berechnung, 39,872 Th. Sauerstoff. Nach dem Versuch b) enthalten sie nur 38,8 Th. Sauerstoff. Herr *Hisinger* fand durch Zersetzung von salzsaurer Magnesia vermittelst salpetersauren Silberoxyduls 38,3 Th. Sauerstoff in 100 Th. Magnesia.

Es hinterliessen 10 g kaustische Magnesia, welche mit Wasser übergossen und in einem Platinatiegel eingetrocknet worden war, als sie über einer [257] Weingeistlampe sehr hoch über den Siedepunkt des Wassers erhitzt wurden, in verschiedenen Versuchen 14,25, 14,35 und 14,4 g Wasser enthaltende Magnesia. Nun aber enthalten 1,4 g Wasser 3,883 g Sauerstoff; dieses entspricht also dem aus dem Versuch b) gezogenen Resultate sehr genau. Ich wage jedoch nicht, diesen Versuch für den richtigen zu erklären, weil in ihm vielleicht ein Theil der Magnesia am Boden des Tiegels, wo die Flamme ihn berührte, seines Wassers beraubt worden war. Denn wenn die dem Anscheine nach trockene Magnesia über die Lampe gesetzt wurde, verlor sie sehr geschwind eine beträchtliche Menge Wasser, bis dass ungefähr noch 14,6 g übrig waren, und dann wurde eine halbe Stunde erfordert, um sie bis zu 14,4 g oder darunter herabzubringen. Diese Versuche können also nicht völlig scharf sein; man sieht aber aus ihnen sehr deutlich, dass die Magnesia, ganz wie der Kalk, sich mit einer Menge Wasser, deren Sauerstoff dem der Magnesia gleich ist, verbinden kann.

Schlüsse.

Ich halte diese beiden Beispiele für hinreichend, die Vermuthung zu begründen, dass das nämliche bei den feuerbeständigen Alkalien und bei den übrigen alkalischen Erden statt finde. Wenn diese aber eine Menge Wasser binden, deren Sauerstoff dem des Alkali oder der Erde gleich ist, und wenn sie auch, wie bekannt ist, neue Portionen Wasser, die dem Krystallwasser entsprechen, aufnehmen [258] können, so müssen sie das Wasser in zwei verschiedenen Zuständen enthalten, ganz so, wie wir das bei den im Vorhergehenden beschriebenen Säuren gesehen haben. Die eine Portion Wasser entspricht bei diesen stärkeren Basen dem positiven Körper, oder der Säure, und lässt sich aus ihrer Verbindung mit den fixen Alkalien, dem Baryt und dem Strontion nicht durch das Glühen austreiben, sondern nur durch Hinzukommen eines andern entweder für sich, oder doch in Hinsicht der Temperatur positiveren Körpers.

Wenn wir die Versuche *Berthollet*'s, *Davy*'s und *d'Arcet*'s

über den Gehalt des geschmolzenen Kali an Wasser mit einander vergleichen, findet sich, dass sie um 16.15 Proc. Wasser schwanken; und da dieses gerade die Menge Wasser ist, welche gleiche Theile Sauerstoff mit dem Kali enthält, so können sie als Beweise für die Idee, welche ich hier vorgetragen habe, angesehen werden. Aus den Versuchen des geschickten Chemikers *Buchholz* wissen wir, dass der krystallisirte Baryt die Hälfte seines Gewichts im Glühfeuer verliert; dabei bleibt er aber noch flüssig, und kann durch anhaltendes Glühen nicht mehr entwässert werden; und seitdem haben *Buchholz* und *Gehlen* gezeigt, dass dieser geschmolzene Baryt noch Wasser enthält. Nach der Analogie mit dem Kalk muss dieses 10,59 Th. auf 100 betragen. Wenn also 200 Th. krystallisirter Baryt ungefähr 100 Th. Wasser im Feuer verlieren, so beträgt hier das Krystallwasser entweder neun [259] oder zehnmal so viel, als das in der Stelle einer Säure gebundene Wasser.

Die Eigenschaft der feuerfesten Alkalien und der alkalischen Erden, Wasser in einer sehr hohen Temperatur zurückzuhalten, kann uns Mittel an die Hand geben, zu einem für die gesammte Theorie der Chemie und Physik höchst wichtigen Gegenstand zu gelangen, zu einer Vergleichung der Stärke der chemischen Verwandtschaft mit der der gewöhnlichen mechanischen Kraft. Wir wissen nämlich, welche ungeheuere Kraft erfordert wird, das Wasser bei steigenden Hitzegraden tropfbarflüssig zu erhalten; kein eisernes Gefäss lässt sich vielleicht stark genug machen, um es in der Glühhitze tropfbar zurückzuhalten, indess dieses durch die Verwandtschaft der Alkalien und des Baryts zu dem Wasser geleistet wird. Wenn die Kraft, welche erfordert wird, das Wasser in der Glühhitze tropfbarflüssig zu erhalten, in Quecksilberhöhen ausgedrückt wäre, so würden wir wenigstens einen sehr hohen Grad von Kraft in Zahlen bestimmt haben, welchen die Verwandtschaft dieser Körper zu dem Wasser noch übersteigt; auf ein ganz richtiges Resultat würde dieses aber nicht führen, da sowohl das Alkali als das Wasser in einer noch höheren Temperatur sich verflüchtigen. Kalk und Magnesia würden aber zu einer solchen Vergleichung völlig passen, und bei ihnen müsste es möglich sein, die Quecksilberhöhe zu bestimmen, bei welcher das gasförmige Wasser sich in der Temperatur zu condensiren [260] anfängt, welche erfordert wird, um das Wasser aus diesen Erd-Hydraten zu verflüchtigen. Die gefundene Quecksilberhöhe würde dann die Kraft der gegenseitigen Verwandtschaft der alkalischen Erde

und des Wassers in Zahlen ausdrücken, mit welchen jede beliebige mechanische Kraft verglichen werden könnte. Und da sich die chemischen Verwandtschaften unter einander vergleichen lassen, so würden wir auf diesem Wege vielleicht einmal dahin gelangen, eine jede chemische Verwandtschaft in Zahlen ausdrücken und mit dem allgemeinen Maassstabe aller mechanischen Kraft, der Schwere, vergleichen zu können. ([32])

Wir werden im Folgenden sehen, dass einige der schwächeren Basen, wenn sie Wasser aufnehmen, es mit einer so kleinen Kraft zurückhalten, dass diese von der Expansionskraft des Wassers auch in niedrigeren Temperaturen übertroffen werden kann. Einige derselben sind hierdurch gewissermaassen hygroskopische Substanzen, indem ihre grössere oder geringere Annäherung zum *Maximum* von Wassergehalt von der Trockenheit der Luft abhängt, und nur dann eintritt, wenn die Luft in ihrem *Maximum* von Feuchtigkeit ist, und also die Expansionskraft des Wassers bei dieser Temperatur Null ist.

2. Thonerde.

Um den Sauerstoffgehalt der Thonerde bestimmen zu können, löste ich Thonerde, welche aus Alaun durch ätzendes Ammoniak gefällt war, in [261] Schwefelsäure auf, und als die Säure nichts mehr davon aufnehmen wollte, filtrirte ich die Auflösung, concentrirte sie durch Abrauchen, und schlug das neutrale Salz daraus durch Alkohol nieder. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gut ausgewaschen, um die möglicher Weise noch gegenwärtige Schwefelsäure vollkommen zu entfernen. Das so bereitete Salz hatte ganz den Geschmak des Alauns, nur dass er weit stärker war. Um das Wasser zu verjagen, erhitzte ich dieses Salz in einem Platintiegel über einer Weingeistlampe, und wog den Tiegel von Zeit zu Zeit: als er nicht mehr an Gewicht abnahm, sah ich das Salz als wasserfrei an. Es schmolz in der Hitze, blähte sich auf, und verhielt sich ganz wie der Alaun; zuletzt musste ich es in dem Tiegel zusammenpacken, damit die Hitze es gleichförmig zu durchdringen vermochte. Das wasserfreie Salz schien sich in Wasser nicht auflösen zu wollen, und verhielt sich in diesem Fall ganz wie das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxydul, die wasserfreie schwefelsaure Magnesia, der gebrannte Alaun und andere mehr. Mit Hülfe der Wärme löste es sich aber nach und nach ohne Rückstand vollkommen auf.

Ich glühte nun 10 g dieser wasserfreien schwefelsauren Thonerde in einem gewogenen Platintiegel so lange, als sie unter

Ausstossen von schwefliger Säure etwas am Gewicht verloren; sie hinterliessen 2,9934 g einer lockern, sehr weissen und leichten Thonerde. Dieses Salz (die *wasserfreie* [262] *schwefelsaure Thonerde*) muss also folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Schwefelsäure	70,066	100,000
Thonerde	29,934	42,722
	100,000	142,722

Wenn nun 42,722 Th. Thonerde 19,96 Th. Sauerstoff enthalten, so müssen 100 Th. Thonerde 46,726 Th. Sauerstoff in sich schliessen.

Um das *Hydrat der Thonerde* zu bereiten, versuchte ich zuerst aus Alaun durch überschüssig zugesetztes Ammoniak die Erde abzuscheiden. Dieses wollte aber nicht gelingen; denn als ich die so erhaltene Thonerde brannte, gab sie immer erst Wasser und dann schweflige Säure und Sauerstoffgas. Die Thonerde giebt also mit der Schwefelsäure ein *unauflösliches basisches Salz*, welches das Ammoniak nur unvollkommen zerlegt.

Ich nahm daher die von der Schwefelsäure durch Verglühen befreite Thonerde, löste sie durch langes Digeriren in Salpetersäure auf, und schlug die Auflösung durch überschüssig hinzugesetztes ätzendes Ammoniak nieder. Die gallertartige Erde wurde auf einem Filtrum gut ausgewaschen und in der Sonne langsam getrocknet. Die trockene Erde, zu staubigem Pulver gerieben, wurde nochmals mit Wasser digerirt, um alles anhängende salpetersaure Ammoniak zu entfernen, darauf wiederum getrocknet, und dann in einer kleinen gläsernen Retorte geglüht. Es wurde anfangs reines Wasser entbunden, dann folgten aber salpetrigsaure [263] Dämpfe in Menge, welche erst in der Weissglühhitze sich völlig austreiben liessen. Die Salpetersäure besitzt also die nämliche Eigenschaft wie die Schwefelsäure, mit der Thonerde ein basisches Salz zu geben, welches vom Ammoniak nicht vollkommen zerlegt wird. Die *basische salpetersaure Thonerde* hat viele Aehnlichkeit mit der gelatinirenden Kieselerde, oder mit einem steifen Stärkeabsud, und wird leicht erhalten, wenn man die ungebrannte Thonerde mit ein wenig Salpetersäure zusammenreibt; das Gemisch stellt nach wenigen Augenblicken eine aufgeschwollene stärkeartige Masse dar.

Nun löste ich die Thonerde in *Salzsäure* auf, schlug sie mit vielem überschüssig zugesetztem Ammoniak nieder, und digerirte den Niederschlag 6 Stunden lang mit der stark alkalischen

Flüssigkeit. Die aus dem Filtro genommene und gut gewaschene Erde wurde in der Sonne getrocknet, fein gepulvert und noch einen Tag der Sonne ausgesetzt. In einer kleinen Retorte geglüht, gab diese Erde nichts als Wasser; ein kleiner Theil der Erde wurde aber mit dem Wasser mechanisch in die Höhe gerissen, und sammelte sich in der Vorlage wie ein feiner Staub an. Der Verlust wurde dadurch um eine Kleinigkeit vermehrt.

Die *wasserhaltige Thonerde* hinterliess 64,932 Proc. Erde, welche, in Salpetersäure aufgelöst, keine Schwefelsäure mit Barytsatz zu erkennen gab. **[264]** Es waren also 100 Th. wasserfreier Thonerde mit 54 Th. Wasser vereinigt gewesen. So viel Wasser enthält 47,65 Th. Sauerstoff; die Thonerde enthält dagegen, wie wir gesehen haben, nur 46,726 Th. Sauerstoff. Ich kann weder behaupten, dass die Bestimmung des Wassergehalts, noch dass die des Sauerstoffs in der Thonerde hinreichend scharf sei; beide sind es aber in so weit, dass sie uns hinlänglich zeigen, dass auch die Thonerde, ganz wie die vorigen Salzbasen, eine Menge Wasser bindet, deren Sauerstoff dem der Erde *gleich* ist.

Die geglühte Thonerde zieht aus der Luft sehr geschwind Feuchtigkeit an, hält aber dieses Wasser mit einer sehr schwachen Kraft, und ihr Wassergehalt ist Variationen nach dem Hygrometerstande der Luft unterworfen. Die Sonnenwärme ist hinreichend, die grösste Menge dieses Wassers zu entfernen, und wenn man die Thonerde auf einer Sandkapelle erhitzt, entweicht das eingesogene Wasser gänzlich, indess das Wasser im Thonerde-Hydrate des Glühfeuers bedarf, um gänzlich entfernt zu werden*). In welchem Zustande wird aber das Wasser von der gebrannten Thonerde gebunden? Offenbar nicht in dem nämlichen wie im Hydrate.

[265] 3. Kieselerde.

Die Kieselerde, welche aus dem *Liquor silicum* mit Säuren ausgeschieden wird, enthält nach dem Austrocknen, wie bekannt, viel Wasser. Ich fand das Verhalten derselben ganz gleich, ich mochte geradezu gefällte, oder erst durchs Gelati-

---

*) Es hatten 100 Th. gebrannte Thonerde nach einigen Tagen, bei 100 Hygrometerstand, 34,5 Th. Wasser in sich gesogen. Von diesem Wasser verlor sie bei 7° Hygrometerstand und + 22 bis + 25° Thermometerstand in einigen Tagen 18,5 Th., und das so lange, als diese Witterung dauerte.

niren abgeschiedene Kieselerde bei diesen Untersuchungen anwenden.

In dem nämlichen Theeschälchen wurden auf einer Sandkapelle drei Portionen Kieselerde getrocknet, die ich in drei verschiedenen analytischen Operationen gewonnen hatte. Als ich sie nach dieser Erhitzung von einigen Stunden glühte, litten sie alle noch einen Verlust an Wasser, welcher zwischen 11,2 und 11,3 Procent variirte.

Die Versuche mit der geglühten Thonerde und andere mit dem Zinnoxyde, welche ich weiter unten anführen werde, bestimmten mich, diese Versuche einige Zeit nachher zu wiederholen. Ich fand nämlich, dass das Zinnoxyd, in verschiedenen Temperaturen getrocknet, ungleiche Wassermengen zurückhielt. Ich wog daher eine Portion in der Luft getrocknete Kieselerde und trocknete sie auf der Sandkapelle, wobei sie 26,8 Procent an Gewicht verlor. Auf der Wage gelassen, gewann sie nach und nach an Gewicht. Ich trocknete sie dann wiederum sehr stark und glühte sie, wobei ihr Gewicht um 14,2 Procent abnahm. Die Kieselerde bildete kleine halbdurchsichtige Körner, welche durch das Glühen nichts von ihrer Durchsichtigkeit [266] und ihrem äusseren Ansehen verloren. Es scheint also, als wäre das von der Kieselerde zurückgehaltene Wasser ganz im nämlichen Zustande darin befindlich, wie das, welches die geglühte Thonerde aus der Luft einsaugt.

Ich hatte lange die Hoffnung gehegt, aus dem Wassergehalt der trockenen Kieselerde den Sauerstoffgehalt derselben berechnen zu können, und die Uebereinstimmung der drei ersten Versuche untereinander liess mich vermuthen, dass die Kieselerde vielleicht viermal so viel Sauerstoff, als das damit verbundene Wasser enthalte, da dann ihr Sauerstoffgehalt 45 Proc. betragen würde. Diese Hoffnung habe ich aber nun aufgegeben. Vielleicht wird es einmal möglich, die Zusammensetzung der Kieselerde mit mehr Sicherheit aus ihren Verbindungen mit der Flusssäure oder mit den Alkalien und den Erden zu berechnen.

4. Eisenoxyd.

Es ist in Schweden bereits seit einiger Zeit durch die Versuche des Herrn *Liedbeck**) bekannt, dass die gelben oder bräunlichen sogenannten Rasenerze das Eisenoxyd im Zustande

*) *Samlingar i Bergsvetenskapen af E. T. Svedenstjerna och G. J. Liedbeck.* 9. H. 1809.

eines Hydrats enthalten. Mein Freund, Herr General-Inspector *Hausmann* in Cassel, schrieb mir vor einigen Monaten, er habe die nämliche Bemerkung gemacht, wobei er im Eisen-Hydrate 19 bis 21 Procent [267] Wasser gefunden habe; und er nimmt die erste Zahl als die richtigere an. Das Wasser würde dann eine Menge Sauerstoff enthalten, welche zwei Drittel von dem des Eisenoxyds betrüge, oder der Sauerstoff, welcher das Eisen zu Oxydul gemacht hat, und der Sauerstoff des Wassers, würden in gleicher Menge vorhanden sein. Obgleich dieses mit den vorher angeführten Gesetzen nicht übereinstimmt, so sieht man doch leicht, von welchen lehrreichen Folgen die letztere Ansicht werden könnte, und ich wurde dadurch veranlasst, die Prüfung des Eisenoxyd-Hydrats den bereits angeführten Untersuchungen hinzuzufügen.

Herr *Liedbeck* hatte in den von ihm untersuchten Rasenerzen 20,8, 21,1 bis 25 Proc. flüchtige Theile gefunden, wovon Wasser ungefähr 20 Th. ausmachte. Zugleich mit dem Eisenoxyd fand er mechanische Einmengungen von Sand, Thon, Kieselerde u. s. w., welche, wenn sie vom Eisenoxyd weggenommen wurden, 60 bis 62 Th. reines Oxyd hinterliessen; und diese enthalten gleiche Theile Sauerstoff mit dem damit verbundenen Wasser.

[268] Ich untersuchte nun etliche ausländische Rasenerze, und fand darin 14,4, 13,1, 11,6 u. s. w. Procent Wasser, je nachdem das Erz in der Sonne oder auf einer erhitzten Kapelle getrocknet wurde. Diese Erze wurden im ungeglühten Zustande nicht vom Magnet angezogen; nach dem Glühen aber wurden sie mehr oder weniger magnetisch, welches zeigt, dass sie ein wenig brennbare Materie enthielten, die den Glühungsverlust vermehren musste. Wurde das geglühte Eisenoxyd in Salzsäure aufgelöst, so hinterliess es ein wenig aufgequollene halb gelatinirende Kieselerde, welche also mit dem Oxyde in chemischer Verbindung gewesen zu sein schien. Die fremden Beimischungen machten es übrigens ganz unmöglich, die Zusammensetzung dieser dreifachen Verbindung von Wasser, Kieselerde und Eisenoxyd mit einer solchen Schärfe zu bestimmen, dass das Resultat zur Grundlage für eine Berechnung auch nur einigermaassen hätte gebraucht werden können.

Ich untersuchte nun die gelbe Masse, welche sich auf verwitternden Kiesen bildet, und die ich oft frei von Schwefelsäure gefunden habe. Die eines Kieses verlor im Glühen 17,5, und

die eines andern nur 12 Procent. Beide enthielten Kieselerde, und die erste fand ich nachher auch etwas kupferhaltig.

Ich bereitete nun Eisen-Hydrate, indem ich schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Eisenoxyd mit ätzendem Ammoniak fällte. Alle diese [269] Eisenauflösungen gaben aber eine Mischung von Hydrat und basischem Salze, aus welcher die Hitze zuerst Wasser und dann die Säure heraustrieb. Das geglühte Eisen-Hydrat hatte in diesen Versuchen zwischen 27 und 18.5 Procent verloren.

Ich digerirte nun den aus salpetersaurem Eisenoxyd gewonnenen Niederschlag mit einem grossen Uebermaass ätzendem Ammoniak. Das ausgewaschene und in der Sonne getrocknete Hydrat verlor nun 22,15 Procent; das, was überging, war aber nicht reines Wasser, sondern eine sehr starke ammoniakalische Flüssigkeit. Ich hatte also noch kein reines Hydrat zu untersuchen gehabt.

Vor drittehalb Jahren, als ich das siliciumhaltige Eisen untersuchte, hatte ich etwa 20 g von diesem Eisen, mit Wasser übergossen, zum freiwilligen Oxydiren hingestellt. Die Masse ballte sich aber nach und nach zusammen, und war selbst nach Verlauf dieser Zeit im Innern nicht oxydirt. Da ich sie also zur Analyse der Kieselerde, wozu sie eigentlich bestimmt war, nicht mehr gebrauchen konnte, sammelte ich eine Menge darin gebildeten gelben Ocker auf und trocknete ihn: zufälliger Weise wurde dieser aber mit anderen auszutrocknenden Stoffen auf die Sandkapelle gebracht, wo er aller Wahrscheinlichkeit nach einen Theil seines chemisch gebundenen Wassers verlor; denn die Eisen-Hydrate vertragen keine strenge Hitze, ohne eine dunklere Farbe anzunehmen und einen Theil ihres Wassers einzubüssen. Im Glühen verlor er 10 Procent an [270] Gewicht. Das rückständige rothe Oxyd hinterliess Kieselerde zu 8,2 Procent. Ich arbeitete also wiederum mit der dreifachen Verbindung von Kieselerde, Eisenoxyd und Wasser. Die Menge, welche ich zu diesem Versuch anzuwenden hatte, war zu klein, und bereits im ersten Versuche verbraucht, so dass ich dieses Eisenpräparat nicht genauer untersuchen konnte: offenbar aber war es eine durch Kunst hervorgebrachte, dem oben erwähnten ausländischen Rasenerz ähnliche Verbindung. Man wird unstreitig diese in den Rasenerzen vorkommenden dreifachen Verbindungen von Kieselerde, Eisenoxyd und Wasser bald genauer untersuchen; um zu einer sicheren Kenntniss von denselben zu gelangen, dürfte es indess vielleicht nöthig sein, sie durch freiwillige Oxydirung

des siliciumhaltigen Eisens, auf die oben angeführte Art, hervorzubringen; denn das Rasenerz ist mit Staub und mit fremden eingemengten Erden in verschiedenen, sich nimmer gleichbleibenden Verhältnissen gemischt, und kann also wohl niemals ganz sichere Resultate geben.

Aus dem Angeführten erhellt ferner, dass es schwer ist, ein ganz reines Eisen-Hydrat zu erhalten, da sich das Eisenoxyd sowohl mit den Säuren als mit dem Ammoniak im Augenblicke des Niederschlagens verbindet, je nachdem das letzte in grösserem oder geringerem Ueberschuss gegenwärtig ist. Ich liess daher Eisenspäne sich in reinem Wasser oxygeniren, wechselte das Wasser täglich, und sammelte das gebildete Eisen-Hydrat. Nach einigen [271] Wochen hatte ich davon so viel beisammen, dass es zu einem kleinen Versuch hinreichte. Ich trocknete es in der Sonne mehrere Tage, und glühte es dann in einem gewogenen Platintiegel. Es hinterliess 85,2 Proc. rothes Oxyd, welches dem Magnete hie und da etwas folgsam war; ein Umstand, den ich der im Eisen befindlichen Kohle, welche sich mit dem Hydrat gemischt hatte, zuschreibe. Diese Menge von Eisenoxyd enthält 26,12 und das damit verbundene Wasser 13 Th. Sauerstoff. In diesem Versuch hatte das Eisenoxyd also *doppelt* so viel Sauerstoff als das Wasser enthalten.

Um indess diese Proportion nicht auf diesen einzigen Versuch zu stützen, nahm ich ein weniger kohlenhaltiges Eisen, wozu ich Klaviersaiten No. 10 wählte, liess diese sich in reinem Wasser oxygeniren, mit einer Platinscheibe in Berührung, um die Oxydation zu beschleunigen, und wechselte das Wasser täglich. Nach einigen Wochen hatte ich wiederum so viel davon erhalten, dass ich es untersuchen konnte. Das in der Sonne mehrere Tage getrocknete Hydrat hatte eine sehr helle pomeranzgelbe Farbe, und hinterliess nach dem Glühen ein schönes rothes, dem Magnete nicht im mindesten folgsames Oxyd, welches 85,5 Procent betrug. In diesem Versuch hatte also das Eisen-Hydrat 14,5 Procent Wasser enthalten; der vorhergehende Versuch wird also durch ihn bestätigt, und wir sehen, dass das Eisen-Hydrat, welches sich [272] auf dem Eisen im Wasser bildet, eine Menge Wasser enthält, deren Sauerstoff die *Hälfte* so viel beträgt, als der des damit verbundenen Eisenoxyds. Es ist aber, sowohl aus den von mir angeführten Versuchen des Hrn. *Liedbeck*, als aus anderen nachher anzuführenden, wahrscheinlich, dass das Eisenoxyd, wenn es *mit anderen Körpern in Ver-*

bindung getreten ist, eine Menge Wasser, deren Sauerstoff dem des Oxyds *gleich* kommt, aufnehmen kann.

5. Zinnoxyd.

10 g reine Zinnfolie wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben durch reine Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit wurde verdunstet, und das Oxyd im Kolben geglüht. Das so erhaltene Zinnoxyd hatte eine leicht strohgelbe Farbe und wog 12,72 g. In einem anderen Versuch erhielt ich nur 12,71 g. Nach dem ersteren besteht das *Zinnoxyd* aus

Zinn	79,16	100,0
Sauerstoff	21,84	27,2
	100,00	127,2

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Zinnoxyd, welches man durch Salpetersäure bereitet hat, das Lackmuspapier röthet, welches aber das geglühte Oxyd nicht thut. Ich glaubte anfangs, dieses möchte von Salpetersäure herrühren, die dem Oxyde anhänge; als aber das Wasser, womit das Oxyd gewaschen wurde, das Lackmuspapier nicht mehr röthete, besass das Oxyd diese Eigenschaft noch immer. Es verlor sie erst, als ich es mit ein [273] wenig Ammoniak übergoss, das Oxyd gab aber nun im Glühen ein sehr stark ammoniakhaltiges Wasser. Das Zinnoxyd scheint also auf die Benennung einer *Säure* gleiches Recht zu haben, als die Wolframsäure und die Columbsäure (richtiger das Tantaloxyd).

Ich liess das gut ausgewaschene, aber nicht mit Ammoniak behandelte Zinnoxyd auf der Sandkapelle trocknen. Es verlor im Glühen 6,6 Procent. Nach einigen Stunden, als die Kapelle beträchtlich abgekühlt war, wiederholte ich den Versuch mit einem Theil des nämlichen Oxyds, welches auf der Kapelle geblieben war; es verlor nun 9,66 Procent. Als es sich noch länger auf der immer mehr abgekühlten Kapelle befunden hatte, verlor es im Glühen 10,8 Procent, und am folgenden Morgen, als alles seit mehreren Stunden völlig erkaltet war, verlor das Oxyd im Glühen 12,5 Procent.*) Es ist hier keine Bestimmung zu hoffen; denn welche Temperatur und welchen Hygrometerstand soll man als den richtigeren annehmen? Und obgleich das

*) Es darf nicht unbemerkt bleiben, dass die Witterung während dieser Versuche immer regnig und auf dem Maximo von Feuchtigkeit war.

den Säuren in seiner Natur nahe kommende Zinnoxyd, wenn es am meisten Wasser aufgenommen hatte, nahe doppelt so viel Sauerstoff als dieses Wasser enthielt, so ist doch hierauf nichts Zuverlässiges zu bauen.

[274] Aehnliche Untersuchungen über den Wassergehalt des Titanoxyds, des Tantaloxyds, der Wolframsäure, und anderer, werden uns hoffentlich zu allgemeineren und bestimmteren Kenntnissen über das Verhalten des Wassers zu diesen. zwischen Basen und Säuren in der Mitte stehenden Körpern führen.

Was sollen wir aber von der Verwandtschaft eines Körpers zum Wasser denken, welcher dieses nur so schwach bindet, dass die Expansionskraft des Wassers schon bei nicht sehr erhöhten Temperaturen überwiegend wird? Offenbar muss sie die nämliche Kraft sein, welche macht, dass das getrocknete Filtrirpapier durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft bisweilen noch während der Wägung schwerer wird, und welche in den sogenannten hygroskopischen Substanzen wirksam ist. Ob nun diese Kraft von derjenigen, welche sich durch bestimmte principmässige Verhältnisse zwischen den sich vereinigenden Körpern charakterisirt, nur dem Grade nach verschieden ist, oder ob sie in einer blossen Modification der Flächenanziehung besteht, wage ich nicht zu entscheiden. Was die Modificationen der Verwandtschaften betrifft, so ist uns darüber noch viel zu untersuchen übrig, z. B. worin die Kraft, welche ein Salz in Wasser, für jede Temperatur in einer andern Menge, auflöst, von der Kraft verschieden sei, durch welche das nämliche Salz eine grössere oder geringere Menge Wasser, in fester Gestalt, als Krystallwasser verdichtet? [275] Zwischen beiden Mengen findet kein bestimmtes und unveränderliches Verhältniss statt; denn es können Salze, welche gar kein Krystallwasser enthalten, im Wasser sehr auflöslich sein, z. B. Salpeter, salzsaures Kali u. a., indess andere, die eine grosse Menge Krystallwasser haben, im Wasser völlig unauflöslich sind, wie z. B. basische Eisen- und Kupfersalze, kohlensaure Magnesia u. a.

C. *Verbindungen des Wassers mit Salzen. Krystallwasser.*

Kalisalze. In keinem der Kalisalze, welche ich untersucht habe, dem schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und weinsteinsauren Kali, habe ich eine Spur von Krystallwasser gefunden. Wenn man sie fein gepulvert in der Sonne oder sonst in

einer temperirten Wärme getrocknet hat, so verlieren sie im Glühen weiter kein Wasser. Das salpetersaure Kali giebt hierbei Sauerstoffgas, salpetrige Säure und zuletzt Salpetergas, dabei setzt sich aber nicht ein Tropfen flüssiger Säure ab. Das weinsteinsaure Kali, welches ich mit salpetersaurem Bleioxydul niedergeschlagen hatte, gab auf 100 Th. wohl getrocknetes Salz 155,7 Th. weinsteinsaures Bleioxydul. Der S. 161 mitgetheilten Analyse dieses letzteren Salzes zu Folge besteht also das *weinsteinsaure Kali* aus

Weinsteinsäure	58,69	100,0
Kali	41,31	70,4
	100,00	170,4

[276] Nun enthalten 70,4 Th. Kali 11,93 Th. Sauerstoff, also, mit einer äusserst kleinen Abweichung, die nämliche Menge, als das Bleioxydul, welches 100 Th. der Säure sättigt. Die kleine Abweichung kann ihren Grund darin haben, dass ein geringer Verlust an weinsteinsaurem Bleioxydul bei diesem Versuche nicht leicht zu vermeiden ist. Man sieht also leicht ein, dass das weinsteinsaure Kali in der That kein Krystallwasser enthalten kann.

Das säuerliche weinsteinsaure Kali (*cristalli tartari*) enthält dagegen Krystallwasser, doch lässt dieses sich nicht durch Hitze austreiben. Das zum vorhergehenden Versuch benutzte Salz war aus reiner Weinsteinsäure mit reinem kohlensaurem Kali bereitet worden, war also ganz frei von Kalkerde. Ich schlug die noch übrige Portion davon mit Weinsteinsäure nieder, trocknete den gepulverten Niederschlag sehr streng, und brannte davon 10 g in einem Platintiegel. Die kohlige alkalische Masse wurde mit Salzsäure behutsam ausgelaugt, die salzsaure Auflösung eingetrocknet und das Salz geglüht. Ich erhielt in einem Versuch 3,91 und in einem andern 3,915 g salzsaures Kali. Durch einen andern Versuch fand ich, was *Wollaston* mit dem Sauerkleesalze bereits beobachtet hatte, dass die Asche von 10 g säuerlich weinsteinsaurem Kali genau hinreichend war, 10 g ungebranntes Salz zu sättigen. Es muss also das Kali im säuerlichen Salze mit doppelt so viel Säure als im neutralen verbunden sein. Das erhaltene salzsaure [277] Kali entspricht aber genau 24,8 Proc. reinem Kali; diese müssen also mit 70,15 Th. Weinsteinsäure das saure Salz darstellen, und die fehlenden 4,75 Th. müssen Wasser sein. Das *säuerliche weinsteinsaure Kali* besteht also aus

Weinsteinsäure	70,45
Kali	24,80
Wasser	4,75
	100,00

Diese Menge Kali enthält 4,206 und das Wasser 4,192 Th. Sauerstoff; das Krystallwasser in diesem Salze enthält also genau eine *gleiche* Menge Sauerstoff mit der Basis. Da dieses Wasser aber nur durch Hinzukommen einer zweiten Basis verjagt werden kann, und genau so viel beträgt, als die überschüssige Säure in Krystallform für sich gebunden haben würde, so kann dieses Salz auch als ein Doppelsalz angesehen werden. dessen zweite Basis das Wasser ist.

Natronsalze. Während nach den hier angeführten Versuchen den Kalisalzen das Krystallwasser allgemein zu fehlen scheint, enthalten dagegen die Natronsalze des Krystallwassers eine sehr grosse Menge, binden es aber nur mit einer sehr schwachen Verwandtschaft, so dass die meisten derselben in trockener Luft verwittern. Es ist daher sehr schwierig, bei ihnen auf genaue Resultate zu kommen, da es wohl geschehen kann, dass ein solches Salz, ehe es noch in der Mitte trocken ist, schon auf der Oberfläche zu verwittern anfängt.

[278] *Schwefelsaures Natron*, in reinen Krystallen, wurde mit Wasser übergossen, damit zu Pulver gerieben, auf Löschpapier des Wassers grösstentheils wieder beraubt, dann zwischen neuem, vielfach zusammengelegtem Löschpapier in einer Presse 24 Stunden lang getrocknet, und endlich in einem gewogenen Platintiegel erst langsam verwittert und dann geglüht. Es verloren 30 g hierbei 16,8 g am Gewicht; dieses Salz enthält also 56 Procent Krystallwasser, und das krystallisirte Salz muss folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Schwefelsäure	24,76
Natron	19,24
Wasser	56,00
	100,00

Nun enthalten aber 19,24 Th. Natron 4,953 Th. Sauerstoff, und 56 Th. Wasser 49,42 Th. Sauerstoff; das Krystallwasser enthält also in diesem Salze genau zehnmal so viel Sauerstoff als die Basis.

Essigsaures Natron. 10 g gepulvertes und in der Luft ge-

trocknetes essigsaures Natron in der Hitze einer Sandkapelle zum Verwittern gebracht, verloren 4,011 g am Gewicht. — 5 g zerfallenes essigsaures Natron mit Salzsäure übergossen, eingetrocknet und geglüht, gaben 3,581 g salzsaures Natron. Das essigsaure Natron muss also folgendermaassen zusammengesetzt sein:

	trockenes			wasserhaltiges
Essigsäure	61,689	100,0	Essigsäure	36,95
Natron	38,311	62,1	Natron	22,94
	100,000	162,1	Wasser	40,11
				100,00

[279] Nun sind aber in 22,94 Th. Natron 5,897, und in 40,11 Th. Wasser 35,397 Th. Sauerstoff enthalten, und es ist 5,897 × 6 = 35,382. In diesem Salze enthält also das Krystallwasser sechsmal so viel Sauerstoff als die Basis.

Essigsaurer Kalk. Um dieses Resultat einigermaassen zu controlliren, verwandelte ich 10 g in strenger Hitze verwitterten *essigsauren Kalk* in salzsauren Kalk, und erhielt davon 7,005 g, welche 3,5782 g reinen Kalk enthalten. Der essigsaure Kalk besteht diesem zu Folge aus

Essigsäure	64,218	100.00
Kalk	35,782	55,74
	100,000	155,74

Die Menge Natron, welche 100 Th. essigsauren Kalk sättigt, enthält aber 15,89 Th. Sauerstoff, und die Menge des in 100 Th. dieses Salzes enthaltenen Kalks 15,71 Th. Sauerstoff. Diese Analyse scheint folglich die vorige zu bestätigen, obgleich beide nicht in den letzten Zahlen übereinstimmen; sie beweisen, dass die Menge Sauerstoff, welche 100 Th. Essigsäure in den Basen voraussetzen, von diesen beiden Zahlen nicht bedeutend entfernt sein kann.

Salzsaures Ammoniak. Aus meiner bereits mitgetheilten Analyse dieses Salzes erhellt, dass es folgendermaassen zusammengesetzt ist:

Salzsäure	50,86
Ammoniak	31,95
Wasser	17,19

[280] Nun sind aber in 31,15 Th. Ammoniak 14,98 Th. Sauerstoff und in 17,19 Th. Wasser 15,17 Th. Sauerstoff enthalten.

Das Krystallwasser dieses Salzes muss also eben so viel Sauerstoff als die Basis in sich schliessen. Wäre die Zusammensetzung des Wassers mit so völliger Sicherheit bestimmt, dass man sich auf die letzten Decimalen der Angabe verlassen könnte, so würde dieses Resultat einen kleinen Fehler in der Analyse des salzsauren Ammoniaks anzeigen, und dass ich des Ammoniaks in ihr $\frac{19}{10000}$ zu wenig erhalten hätte. So aber lohnt es der Mühe nicht zu versuchen, die angenommenen Zahlen zu berichtigen; auch in den andern Bestimmungen, z. B. denen der Salzsäure, sind die Decimalen nicht zuverlässig. Wenn indess auch keine von meinen Analysen, welche ich in dieser Abhandlung mitgetheilt habe, vollkommen richtig ist, es sei denn durch Zufall, so, dünkt es mir, kommen sie doch alle der Wahrheit nahe genug, dass wir bei dem Aufsuchen der Gesetze der Proportionen in den Mischungen uns mit Zuverlässigkeit ihrer bedienen können. Erst wenn diese Regeln werden so ausgemacht sein, dass sich von ihnen in unsern Analysen mit Sicherheit Gebrauch machen lässt, werden wir die schwierige Arbeit, für die Mischungs-Verhältnisse der Körper vollkommen richtige Zahlen-Bestimmungen aufzusuchen, mit grösserer [**281**] Hoffnung eines günstigen Erfolgs unternehmen können.

Von dem *salpetersauren Ammoniak* habe ich in der zweiten Fortsetzung dieser Abhandlung geredet, welche sich mit der Sättigungs-Capacität und der wahren Zusammensetzung der Salpetersäure beschäftigt, und dort (oben S. 131) gezeigt, dass es eben so wie das salzsaure Ammoniak eine Menge Krystallwasser enthält, deren Sauerstoff dem der Basis *gleich* ist.

Schwefelsaures Ammoniak. Ich hatte 10 g trockenes schwefelsaures Ammoniak mit 30 g kaustischem Kalk in einer kleinen abgewogenen gläsernen Retorte gemengt, und dann die Kugel und den Hals der Retorte mit Kalk ganz ausgefüllt. Der Mündung der Retorte passte ich ein kleines mit kaustischem Kali gefülltes Glasrohr an. und erhitzte [**282**] dann die Retortenkugel langsam bis zum völligen Durchglühen. Als kein Ammoniakgas mehr durch die Oeffnung des Rohres entwich, hörte ich mit dem Erhitzen auf. Als die Retorte wieder abgekühlt war, hatte der Apparat 2,26 g am Gewicht verloren. In einem andern Versuch verlor er nur 2,25 g. Da nun das Ammoniak eine Menge Schwefelsäure, welche dreimal so viel Sauerstoff als das flüchtige Alkali enthält, sättigen muss, so hat dieses Salz folgende Bestandtheile:

Schwefelsäure	53,1
Ammoniak	22,6
Wasser	24,3
	100,0

Diese Menge Wasser enthält 21,144 Th. und die Menge des Ammoniak, meiner Bestimmung zu Folge, 10,6 Th. Sauerstoff, und es ist 10,6 × 2 = 21,2.

Bei diesen Versuchen ist es sehr schwierig, das Ammoniak völlig herauszutreiben; denn beinahe immer bleibt ein wenig Ammoniak mit dem von dem Kalke und dem Kali verdichteten Wasser zurück. Doch sieht man aus dem Versuche, dass in diesem Salze das Krystallwasser zweimal so viel Sauerstoff als die Basis enthält.

Sauerkleesaures Ammoniak zeigt uns das auffallende Schauspiel eines verwitternden Ammoniaksalzes. Nach älteren Versuchen soll dieses Salz beim Verwittern 16 Procent an Gewicht verlieren. In mehreren Versuchen erhielt ich aber niemals einen grösseren Verlust als 13,75 Procent. Wenn nun 100 Th. Sauerkleesäure eine Menge Basis sättigen, [**283**] welche 21,2 Th. Sauerstoff enthält, so muss dieses Salz folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Sauerkleesäure	59,37
Ammoniak	26,88
Wasser	13,75
	100,00

Diese Menge Ammoniak enthält 12,586 Th., und das Wasser 12,134 Th. Sauerstoff. Wir können also als ausgemacht annehmen, dass die Basis und das Krystallwasser in diesem Salze *gleiche* Mengen Sauerstoff enthalten. Die Abweichung in dem Resultate rührt gewiss nur von kleinen Fehlern in den Datis der Berechnung her.

Salzsaurer Baryt. 17 g feingepulverter, im Schatten getrockneter salzsaurer Baryt in einem gewogenen Platintiegel geglüht, verloren 2,505 g an Gewicht. Das krystallisirte Salz besteht also aus

Salzsäure	23,349
Baryt	61,852
Wasser	14,799
	100,000

Diese Menge Baryt enthält 6,495 und das Wasser 13,05 Th. Sauerstoff. Nun sind aber 6,495 × 2 = 12,99. Das Krystallwasser in diesem Salze enthält also zweimal so viel Sauerstoff, als die Basis.

Schwefelsaurer Kalk. Durch die von *Bucholz* beschriebene Analyse des krystallisirten Gypses wissen wir, dass dieser aus folgenden Bestandtheilen zusammengesetzt ist:

[**284**]

Schwefelsäure	46
Kalkerde	33
Wasser	21
	100

Diese Menge Kalk enthält 9,29, und das Wasser 18,53 Th. Sauerstoff. Nun sind 9,29 × 2 = 18,58. Das Wasser in diesem Salze enthält also *doppelt* so viel Sauerstoff, als die Basis.

Salzsaurer Kalk. Ich hatte vor einigen Jahren eine Menge schöner Krystalle von salzsaurem Kalk aufgesammelt und verwahrt. Diese wurden nun schnell zerstossen und zwischen vielfachem und mehrere Mal gewechseltem Löschpapier in einer Presse getrocknet, bis das Salz dem Papier keine Feuchtigkeit mehr mittheilte. Ich wog 10 g des Salzes, das auf diese Weise getrocknet worden war, in einem verschlossenen gläsernen Kolben ab, erhitzte sie dann in dem offenen Kolben, und brachte sie endlich zum Glühen. Das Salz hatte dabei 49,603 Procent an Gewicht verloren. Der krystallisirte salzsaure Kalk ist also folgendermaassen zusammengesetzt:

Salzsäure	24,686
Kalk	25,711
Wasser	49,603
	100,000

Nun enthalten aber 49,603 Th. Wasser 43,774 Th. Sauerstoff, und 25,711 Th. Kalk 7,24 Th. Sauerstoff, und es ist 7,24 × 6 = 43,44. Dass hier ein kleiner Ueberschuss an Wasser nicht verhindert werden konnte, ist leicht einzusehen. Das Krystallwasser [**285**] des salzsauren Kalks enthält also *sechs* Mal so viel Sauerstoff, als der darin befindliche Kalk.

Schwefelsaures Eisenoxydul. 10 g schwefelsaures Eisenoxydul in einer kleinen Glasretorte vier Stunden lang sehr stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, hatten 45,1 g Wasser verloren. Dieses Salz besteht also aus

Schwefelsäure	28,9
Eisenoxydul	25,7
Wasser	45,4
	100,0

Der Sauerstoff des Wassers beträgt 40,16, und der des Oxyduls 5,8 Th., und es ist 5,8 $\times$ 7 = 40,6. Wir sehen also, dass in diesem Salze das Krystallwasser siebenmal so viel Sauerstoff als die Basis enthält.

Schwefelsaures Zinkoxydul. 10 g trockenes schwefelsaures Zinkoxydul in einem gewogenen Platintiegel über einer Weingeistlampe erhitzt, verloren 36,45 Procent an Gewicht. Da nun das wasserfreie Salz in 100 Th. 49,52 Th. Schwefelsäure und 50,48 Th. Basis enthält, so besteht das krystallisirte Zinkoxydul in 100 Th. aus

Schwefelsäure	30,965
Zinkoxydul	32,585
Wasser	36,450
	100,000

Die Basis enthält 6,39 und das Wasser 32,15 Th. Sauerstoff; es ist aber 6,39 $\times$ 5 = 31,95; das Wasser muss also in diesem krystallisirten Salze fünfmal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten.

[286] *Schwefelsaures Kupferoxyd.* 10 g dieses krystallisirten Salzes verloren beim Verwittern über einer Weingeistlampe 36,3 Procent an Gewicht. Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd ist also folgendermaassen zusammengesetzt:

Schwefelsäure	31,57 *)
Kupferoxyd	32,13
Wasser	36,30
	100,00

Der Sauerstoff dieser Menge Kupferoxyds (zu 24,5 auf 100 Th. Kupfer gerechnet, vgl. *Annal.* B. 7. S. 283, S. 23 dieser Ausgabe) beträgt 6,32, und der des Wassers 32. Nun ist aber

*) Zu Folge der berichtigten Analyse des schwefelsauren Baryts (vgl. *Gilb. Annal.* B. 38. S. 169, S. 92 dieser Ausgabe) sind nämlich in 5 g schwefelsaurem Kupfer 2,477 g, also 49,55 Procent Schwefelsäure und 50,45 Procent Kupferoxyd enthalten, oder auf 100 Th. Schwefelsäure 101,82 Th. Kupferoxyd (vgl. das. B. 37. S. 288, S. 26 dieser Ausgabe).

6,32 × 5 = 31,6; das Krystallwasser enthält also in diesem Salze fünfmal so viel Sauerstoff als die Basis.

Salpetersaures Wismutoxydul. 10 g krystallisirtes und in Pulverform in der Luft getrocknetes salpetersaures Wismutoxydul wurden in einer kleinen Retorte bis zum völligen Glühen erhitzt. Sie gaben in einem Versuch 5,13 und in einem andern 5,12 g flüssige, nicht rauchende Salpetersäure. Dieses Salz muss also mehr Wasser enthalten, als erfordert wird, um die Säure in ihrer höchst concentrirten Gestalt darzustellen. Nach den sehr genauen Versuchen des Hrn. *Lagerhjelm* enthält das Wismutoxydul 10,13 Proc. Sauerstoff; 48,8 Th. [287] Oxydul enthalten also 4,9434 Th. Sauerstoff, und müssen folglich 33,7 Th. Salpetersäure sättigen. Was an 100 Th. fehlt, d. i. 17,5 Th., müssen Wasser gewesen sein. Diese enthalten aber 15,4 Th. Sauerstoff, und es ist 4,9434 × 3 = 14,83. Wir sehen also, dass nach diesem Versuche, der wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes durch atmosphärische Feuchtigkeit nicht völlig genau sein kann, das Krystallwasser in diesem Salze *drei* Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten muss.

Schlüsse.

Ich halte diese unter so verschiedenen Salzen gewählten Beispiele für hinreichend, um das Gesetz zu beweisen, »dass in den Salzen der Sauerstoff des Krystallwassers stets ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der *Basis* ist, oder (wie bei der Citronensäure und dem basischen kohlensauren Kupferoxyd) ein Submultiplum nach einer ganzen Zahl von der Sauerstoffmenge der Basis ist.«

Wenn wir den Sauerstoff des Krystallwassers mit dem der *Säure* vergleichen, finden wir nicht immer ein Verhalten nach dem nämlichen Gesetze; denn es ist z. B. im schwefelsauren Natron der Sauerstoff des Krystallwassers $3\frac{1}{3}$ Mal dem der Säure, und im schwefelsauren Ammoniak $\frac{2}{3}$ Mal dem der Säure gleich. Dieses hat mich auf folgende Regel geführt: »In Verbindungen von mehreren oxydirten Körpern [288] ist der Sauerstoff desjenigen Bestandtheils, der davon am wenigsten enthält, in der Sauerstoffmenge jeder der übrigen Bestandtheile nach einer ganzen Zahl enthalten.«

Sollte sich aber nicht in Zusammensetzungen dieser Art ein *herrschender* Bestandtheil befinden können, von dessen Sauerstoff, wenn auch die Menge desselben nicht die kleinste ist, die Sauerstoffmengen der übrigen Bestandtheile Multipla oder Sub-

multipla sein müssen? Wenn z. B. in einem basischen Salze die Säure ein Drittel, und das Wasser halb so viel Sauerstoff als die Basis enthielte, so würde zwar der Sauerstoff der beiden erstern ein richtiges Verhältnis zu dem der Basis haben, welche als der herrschende Bestandtheil anzusehen wäre, aber der Sauerstoff des Wassers wäre nicht ein Multiplum von dem der Säure, welche in diesem Falle die geringste Menge ausmachte. Unter den wenigen Körpern, welche ich zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, findet sich kein Beispiel dieser Art; dieses kann indess nicht als ein Beweis gegen diese letztere Ansicht angesehen werden. Da aber jede Zusammensetzung auf den Inbegriff der Verwandtschaften eines jeden ihrer Bestandtheile beruht, so scheint mir die zuerst angeführte Ansicht die wahrscheinlichere zu sein.

Ich gestehe, dass wir der Erfahrungen noch zu wenige haben, um solche Folgerungen schon als bewiesene Gesetze aufstellen zu können. Wir sind aber genöthigt, sie fürs Erste wenigstens vorschlagsweise [289] anzunehmen, um zu einer sicheren Einsicht zu gelangen, und ich bin überzeugt, dass die hier angeführten Ideen sich werden im Allgemeinen als richtig bewähren, obschon sie manche Berichtigungen werden erhalten müssen, in dem Maasse als sich von dem unendlich Vielen, was unsern Untersuchungen bis jetzt entgangen ist, immer mehr uns entfalten wird.

II. Gesetze für die Bildung der basischen Salze.

Jeder Chemiker weiss, was wir unter Neutralsalzen verstehen: dessen ungeachtet ist es so leicht nicht, durch eine gute Definition anzugeben, was *neutral* eigentlich ist. Wenn wir den Zustand in den Salzen mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Grundlage, in welchem sowohl die Säure als die Basis gegen die meisten Körper völlig indifferent sind, und in welchem also die Reaction auf Pflanzenfarben aufgehört hat, als Norm für die Neutralität annehmen, so scheint es, als könnten nur solche Salze für neutral angesehen werden, in denen sich in der Basis mit der Säure die nämliche Menge Sauerstoff als in den alkalischen oder alkalisch-erdigen Salzen verbindet, und in welchen also bei einer Wechselzerlegung von zwei Salzen weder Säure noch Basis frei wird. Davy nennt in seiner Abhandlung über

die Elektricität als chemisches Agens*) jede solche Verbindung *neutral*, in welcher [290] die ursprünglichen elektrischen Reactionen aufgehört haben. Dieses ist auch in der That der einzige wissenschaftlich richtige Begriff von einer neutralen Verbindung; er ist aber nur relativ. Denn so z. B. ist der Sauerstoff in dem Bleioxydul, dieser Bestimmung zu Folge, neutralisirt; er hat aufgehört, auf die meisten Körper elektro-positiv zu reagiren, behält jedoch noch immer eine elektro-positive Reaction gegen brennbarere Körper, z. B. gegen das Kalium. Ganz das nämliche gilt für die Neutralsalze. Wenn das Kali, das Natron u. a. m. eine Menge Schwefelsäure, welche dreimal so viel Sauerstoff als sie enthält, mit einer so grossen Kraft sättigen, dass die Reactionen der Säure ganz aufhören, so ist dieses keineswegs der Fall mit dem Zinkoxydul, dem Eisenoxyd, der Thonerde, der Zirkonerde u. a. Da die Verwandtschaft der letztgenannten Basen sehr schwach ist, so strebt jeder Körper, der mit ihren Salzen in Berührung kommt, eine Portion Säure aus ihnen aufzunehmen, und dadurch äussert sich die Reaction der Säure, und das Salz scheint nicht neutral zu sein. obgleich es die neutralste Verbindung ist, welche diese Basen eingehen können. Dass wir gewohnt sind, diese Salze als *säuerliche* zu betrachten, beruht darauf, dass von den beiden Bestandtheilen derselben die Säure die stärksten Verwandtschaften besitzt, und daher ihre Reaction auf den Geschmack und auf die Pflanzenfarben hervorstechend äussert. Wenn wir [291] aber die Verbindungen der schwächeren Säuren mit den stärkeren Basen betrachten, finden wir, dass in ihnen immer die Basis die Reactionen äussert. So z. B. nennt man zuweilen das gewöhnliche zerfliessende kohlensaure Kali ein *basisches* Salz, obgleich darin mit der Kohlensäure in der Basis die nämliche Menge Sauerstoff als in dem kohlensauren Baryt oder Kalk verbunden ist, und diese drei Salze sich also in einerlei proportionellem Sättigungszustande befinden. Dass beide Verbindungen aber *neutral* sind, sehen wir deutlich dadurch ein, dass die Cohäsionskraft dieser beiden alkalisch-erdigen Salze hinreichend ist, die hervorstechende Reaction dieser sehr kräftigen Basen zu verhindern.

Wir können also, glaube ich, alle diejenigen erdigen und metallischen Salze als *neutral* ansehen, in welchen die Säure eben so viel Theile Sauerstoff in der Basis mit sich vereinigt,

---

*) *Gilbert's Annalen* B. 28. S. 1.

als dieses in einer bestimmt neutralen Verbindung der nämlichen Säure mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde geschieht. So z. B. sehe ich als *Neutralsalze* an alle diejenigen schwefelsauren Salze, in welchen die Basis ein Drittel so viel Sauerstoff als die Säure enthält; ferner alle arseniksaure, kohlensaure, salzsaure und phosphorsaure Salze, in welchen die Basis halb so viel Sauerstoff als die Säure in sich schliesst, und so ferner. Salze, in welchen des Sauerstoffs in der Säure verhältnissmässig gegen den der Basis mehr enthalten ist, als im Neutralsalze, nenne ich *säuerliche* [292] oder *saure Salze*, und umgekehrt *basische Salze* solche, welche des Sauerstoffs in der Säure, bezogen auf den in der Basis, verhältnissmässig weniger als das Neutralsalz enthalten.

In der ersten Reihe meiner Versuche über die bestimmten Verhältnisse, wonach die unorganischen Körper mit einander verbunden sind, habe ich zwei Beispiele von basischen schwefelsauren Salzen angeführt. Ich glaubte nämlich gefunden zu haben, dass im *basischen schwefelsauren Eisenoxyd* die Schwefelsäure viermal mehr Basis als in dem neutralen sättige*), welche Meinung durch eine oberflächliche Untersuchung des *basischen schwefelsauren Kupferoxyds***) bestätigt zu werden schien. Da ich aber während der Fortsetzung dieser Versuche nach und nach zu neuen und richtigeren Begriffen gelangte, zeigte sich, dass die Regel für das Verhalten des Sauerstoffs der Säuren zu dem der Basen mit dieser Bestimmung keineswegs übereinstimmend war. Denn wäre dieses Resultat der Analyse des basischen schwefelsauren Eisenoxyds richtig, so wäre in demselben der Sauerstoff der Säure drei Viertel von dem der Basis, und also weder ein Multiplum noch ein Submultiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Säure. Dieses veranlasste mich, die Analysen mit grösserer Genauigkeit zu wiederholen.

293] 1. Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Ich löste rothes Eisenoxyd in concentrirter Schwefelsäure auf, erhitzte die Mischung bis zur völligen Sättigung der Schwefelsäure, löste dann das Salz in Wasser auf, filtrirte die Auflösung, versetzte sie mit kaustischem Ammoniak, jedoch so, dass nicht alles Eisenoxyd herausgefällt wurde, und digerirte

*) Vgl. *Annal.* Neue Folge B. 7. S. 308 (S. 38 dieser Ausgabe).
**) *Das.* S. 289 (S. 26 dieser Ausgabe).

die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit dem Niederschlage. Der Niederschlag wurde alsdann so lange auf dem Filtrum gewaschen, als das durchgehende Wasser noch mit Barytsalzen eine Reaction auf Schwefelsäure äusserte. Das stark getrocknete Salz hatte ganz das Ansehen des gewöhnlichen niedergeschlagenen Eisenoxyds. Ueber einer Weingeistlampe seines Wassers beraubt, wobei nichts als reines Wasser entbunden wurde, hinterliess es ein rothes, dem *Colcothar Vitrioli* ganz ähnliches Pulver. 10 g dieses Pulvers, streng ausgeglüht, hinterliessen 7,98 g Eisenoxyd, und entbanden während des Glühens schweflige Säure. Das Eisenoxyd, in Salzsäure aufgelöst und mit Barytsalz geprüft, gab keine wahrnehmbare Spur von Schwefelsäure zu erkennen.

In diesem basischen Salze waren also 20,2 Th. Schwefelsäure mit 79,8 Eisenoxyd verbunden. Diese Menge Eisenoxyd enthält 24,47 Th. Sauerstoff und die Menge Säure 12,12 Th. Sauerstoff, also (mit einer unbedeutenden Abweichung) *halb* so viel Sauerstoff als das Oxyd. Wir sehen also, dass in dem basischen schwefelsauren Eisenoxyd die Säure [294] sechsmal so viel Basis als im neutralen sättigt; denn nach meiner bereits mitgetheilten Analyse des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds sättigen 100 Th. Schwefelsäure 65,5 Th. Eisenoxyd*), und es ist $65,5 \times 6 = 393$. Nach der hier angeführten Analyse des basischen Salzes sättigen in demselben 100 Th. Säure 395 Th. Eisenoxyd; welches eine so kleine Verschiedenheit ist, dass sie nur für einen Beobachtungsfehler gelten kann.

Ich sammelte hierauf eine Menge pomeranzengelben Ocker, der sich aus einer Vitriollauge auf einem Vitriolwerke gebildet hatte, laugte ihn sorgfältig aus, und trocknete ihn in der Sonne. Ueber einer Weingeistlampe seines Wassers beraubt, hatte er 21,7 Procent Wasser verloren. In der Glühhitze gab er noch 15,9 Procent Schwefelsäure her, und das rückständige rothe, nicht magnetische Eisenoxyd betrug 62,4 Proc. Nach diesem Versuch verbinden sich 100 Th. Schwefelsäure im basischen Salze mit 392,52 Th. Eisenoxyd, und der *gelbe Ocker* ist folgendermaassen zusammengesetzt:

Schwefelsäure	15,9	100
Eisenoxyd	62,4	392,52
Wasser	21,7	
	100,0	

*) *Annal. N. F.* B. 7. S. 308 (S. 38 dieser Ausgabe).

Diese Menge Wassers enthält 19,15, das Eisenoxyd 19,13 und die Schwefelsäure 9,54 Th. Sauerstoff. Die Basis und das Wasser schliessen also in diesem Salze gleiche Mengen Sauerstoff in sich, und [295] die Säure genau die *Hälfte* so viel Sauerstoff. Ihres ganz verschiedenen Ansehens ungeachtet, waren also der *gelbe Ocker* und der *braunrothe Niederschlag* ganz die nämliche Verbindung. Ich bedauere indess, dass die erst beschriebene Analyse in die Zeit fällt, als ich über das Krystallwasser noch keine Erfahrungen gesammelt hatte.

Ich war nicht wenig begierig, die Ursache zu erforschen, warum dieses Resultat von dem meiner früher mitgetheilten Analyse dieses Salzes so weit abwich, und bereitete zu dem Ende das basische Salz wiederum auf die nämliche Weise wie damals. Ich löste nämlich Eisen in verdünnter Schwefelsäure auf, der ich, um die Ausbeute an Oxydsalz zu vermehren, ein wenig Salpetersäure zugesetzt hatte. Als sich nichts mehr auflösen wollte, stellte ich, um die Abscheidung des basischen Salzes zu beschleunigen, ein blankes Eisen in die filtrirte Auflösung, und setzte sie in einem offenen Gefäss einer Temperatur von 25 bis 30° mehrere Tage lang aus. Ich erhielt dabei eine beträchtliche Menge eines ockergelben Pulvers, welches den Hauptcharakter des von mir zuerst analysirten basischen schwefelsauren Eisens besass, dass es sich nämlich nur wenig, und nach dem Austrocknen beinahe gar nicht, in Salzsäure auflöste, und von kaustischem Kali nicht verändert wurde. Als ich diesen gelben, gut ausgewaschenen Ocker erst in der Sonne trocknete, und dann in einer kleinen gläsernen Retorte erhitzte, erhielt ich in der Vorlage ein mit Ammoniak stark [296] beladenes Wasser, welches 18,5 Procent betrug. In der Glühhitze wurden 32 Proc. Schwefelsäure ausgetrieben, und es blieben 49,5 Procent rothes, nicht magnetisches Eisenoxyd zurück. In meinen früheren Versuchen war also durch die Salpetersäure, welche ich beim Oxydiren des Eisensalzes angewendet (und deren ich damals ausdrücklich Erwähnung zu thun für überflüssig gehalten) hatte, eine ganz andere Zusammensetzung hervorgebracht worden, als das reine basische Salz, und ich hatte, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine Mischung desselben mit dieser Verbindung analysirt. Diese *ammoniakalische Verbindung* verdient alle Aufmerksamkeit; sie scheint ein *dreifaches* basisches, dem Ammoniakkupfer analoges Salz zu sein. Bei der Erhitzung verbindet sich die Schwefelsäure des Ammoniaks mit dem Eisenoxyd, und das Ammoniak wird frei. Es scheint, als komme dieser Körper

durch seine Schwerauflöslichkeit in Säuren, und durch seine Unveränderlichkeit in kaustischer Kalilauge, den von *Davy* beschriebenen dreifachen Verbindungen des Ammoniaks mit Salzsäure und Zinn, und der mit Salzsäure und Phosphoroxyd einigermaassen nahe. Da ich vielleicht nur eine Mischung von diesem Körper mit basischem Oxydsalz hatte, so schien mir die nähere Bestimmung der Bestandtheile eine unfruchtbare Arbeit zu sein. Ich werde aber die Darstellung und die Analyse dieser sonderbaren Verbindung bei einer anderen Gelegenheit vornehmen.

[**297**] Durch die Analyse des reinen basischen schwefelsauren Eisenoxyds ist also dargethan, dass das Verhalten zwischen dem Schwefel und dem Eisen in diesem Salze, welches ich aus meiner ersten Analyse gefolgert hatte *), unrichtig ist. Wir werden vielmehr in den folgenden Analysen sehen, dass in den basischen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure dem der Basis entweder *gleich*, oder davon ein *Submultiplum* nach einer ganzen Zahl ist. Und daraus wird folgen, dass in allen basischen schwefelsauren Salzen der Schwefel zu dem Metalle in einem solchen Verhältnisse steht, dass die Menge desselben ein *Submultiplum* nach einer ganzen Zahl von der Menge des Schwefels in dem Schwefeleisen in *Minimo*, und folglich auch von dem Schwefel im neutralen schwefelsauren Eisenoxydul ist. In dem hier beschriebenen Eisenoxydsalze ist das Verhältniss des Schwefels zum Eisen genau *ein Viertel* von dem, was es im Schwefeleisen im *Minimum* und im schwefelsauren Eisenoxydul ist.

Ich muss hier den Leser auf einen Gegenstand aufmerksam machen, der für die Vervollkommnung der Lehre von den festen Proportionen in den Mischungen von der äussersten Wichtigkeit ist, und ohne welchen wir die Lehre von der Zusammensetzung der organischen Körper je aufgeklärt zu sehen kaum hoffen dürfen: nämlich auf das *absolute Minimum* der Verbindung eines Körpers mit [**298**] einem andern, von welchem alle anderen Verbindungen Multipla sein müssen. Da nur sehr wenige Verbindungsgrade zwischen zwei Körpern für sich, d. i. ohne Dazwischenkunft eines oder mehrerer anderen Körper, stattfinden, und da diese vielleicht niemals, oder doch nur höchst selten, Verbindungen im *Minimum* darstellen, so sind wir genöthigt, diese *Minima* in dergleichen vielfacheren Verbindungs-

*) *Annal. N. F.* B. 7. S. 309 (S. 38 dieser Ausgabe).

arten aufzusuchen. Es wird schwer halten, das wahre *Minimum* zu entdecken; jeder gute in dieser Hinsicht gemachte Versuch aber wird von interessanten Folgen sein. Das so eben analysirte basische Eisensalz mag mir hier zum Beispiele der Erläuterung dienen. Sollten wir in der Folge keine Verbindung der Schwefelsäure mit einer noch grösseren Menge Eisen in den Eisenoxydul- oder Eisenoxyd-Salzen entdecken, und sollte das in diesem Versuch gefundene Verhältniss des Schwefels zum Eisen der grösste gemeinschaftliche Divisor von allen den Verhältnisszahlen sein, welche in den Mischungen des Schwefels mit dem Eisen stattfinden, so dürften wir hoffen, hier das Minimum von Schwefelgehalt des Eisens gefunden zu haben. In dieser niedrigsten Stufe würden sich also z. B. 100 Th. Eisen mit 14,66 Th. Schwefel vereinigen. In dem magnetischen Schwefeleisen (*im Minimum* genannt, weil es die niedrigste Stufe der Verbindung ist, welche wir für sich darstellen können), oder im neutralen schwefelsauren Eisenoxydul, sind 100 Th. Eisen mit 14,66 × 4 = 58,64, im schwefelsauren **[299]** Eisenoxyd mit 14,66 × 6 = 87,96, und im gewöhnlichen Schwefelkies mit 14,66 × 8 = 117,28 Th. Schwefel verbunden. Es sind dieses also Multipla von dem *Minimo* nach 4, 6 und 8, und wir finden, dass diese Multipla bis auf die Tausendtel mit den Resultaten der Versuche übereinstimmen. Es lässt sich vermuthen, dass das Multiplum nach 2, welches wir hier vermissen, auch existirt, obgleich in einer vielleicht noch unbekannten Verbindung, z. B. in einem basischen Oxydsalze, in welchem die Schwefelsäure und das Eisenoxyd gleiche Theile Sauerstoff enthalten. Wenn nun 14,66 Th. Schwefel die geringste Menge wäre, mit welcher sich 100 Th. Eisen verbinden können, so würde daraus folgen, dass kein basisches schwefelsaures Eisenoxydulsalz möglich ist. Wenn aber umgekehrt ein solches Salz entdeckt werden sollte, so würden 14.66 Th. Schwefel auf 100 Th. nicht die Stufe des *Minimums* sein; diese könnte dann nicht höher als 4,9 sein, und würde den grössten gemeinschaftlichen Divisor für alle Verbindungen des Schwefels mit 100 Th. Eisen darstellen. Ungefähr auf diese Weise habe ich das *Minimum* vom Sauerstoff in den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffe zu finden gesucht; um indess auszumachen, welche von den mehreren Zahlen, die das Minimum des Sauerstoffgehalts darstellen könnten, das wahre Minimum sei, dazu wird eine grosse Menge von Versuchen erfordert, und diese dürften eine **[300]** mehrjährige Arbeit erfordern, ehe sie zu einem einigermaassen sicheren Resultat führen werden.

2. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd.

Ich schlug schwefelsaures Kupferoxyd so mit kaustischem Ammoniak nieder, dass nicht alles Oxyd gefällt wurde, und erhitzte 10 g von dem wohl ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in einer gläsernen Retorte über einer Weingeistlampe so lange, als noch Wasserdämpfe daraus verjagt wurden. Das so getrocknete Salz hatte 14,5 Procent an Gewicht verloren. Als ich es in Salpetersäure auflöste, und die Auflösung mit Barytsalz niederschlug, erhielt ich 8,55 g geglühten schwefelsauren Baryt, welchem 21,28 Procent Schwefelsäure entsprechen. Dieses Salz besteht also aus

Schwefelsäure	21,28	100
Kupferoxyd	64,22	301,8
Wasser	14,50	
	100,00	

Diese Menge Schwefelsäure enthält 12,74, das Kupferoxyd 12,66, und das Wasser 12,87 Th. Sauerstoff; in allen drei Bestandtheilen finden sich also *gleiche* Mengen Sauerstoff. Es sättigen folglich 100 Th. Schwefelsäure in diesem Salze *drei* Mal so viel Kupferoxyd, als im neutralen schwefelsauren Kupferoxyd.

3. Basisches schwefelsaures Wismutoxydul.

Herr *Lagerhjelm* fand in seinen Versuchen über den Wismut, dass in dem schwefelsauren Wismutoxyd die Säure dreimal den Sauerstoff der Basis [**301**] enthält. Ich zerlegte daher eine Menge neutrales Salz durch zugesetztes Wasser, und laugte das unaufgelöste basische Salz mit Wasser aus. Das auf einer Sandkapelle stark und lange getrocknete Salz wurde dann in einem gewogenen Platintiegel geglüht, so lange noch eine Spur von schwefliger Säure entbunden wurde. Es hatte dabei 14,6 Procent an Gewicht verloren, und besteht also aus

Schwefelsäure	14,5	100
Wismutoxydul	85,5	590
	100,0	690

Diese Menge Schwefelsäure enthält 8,685, und das Wismutoxydul 8,66 Th. Sauerstoff; die Säure sättigt also in diesem Salze *drei* Mal so viel Basis, als im Neutralsalze.

4. Basische salpetersaure und salpetrigsaure Salze.

Von dem *basischen* und dem *überbasischen salpetersauren* und *salpetrigsauren Bleioxydul*, und von dem *basischen salpetersauren Kupferoxyd* habe ich umständlich in der *zweiten* Fortsetzung meiner Abhandlung oben S. 135 f. gehandelt, und gezeigt, wie sie theils meine Idee von der Zusammensetzung des Stickstoffs, theils die Gesetze, welche ich für die Bildung der basischen Salze hier aufgestellt habe, bestätigen.

5. Kohlensaures Kupferoxyd.

10 g in der Siedhitze niedergeschlagenes und in der Sonne getrocknetes kohlensaures Kupferoxyd in einer kleinen gewogenen gläsernen [**302**] Retorte geglüht, gaben im ersten Versuch 7,16 und im zweiten Versuch 7,17 g schwarzes Kupferoxyd. In der Vorlage wurde eine beträchtliche Menge Wasser angesammelt. Dieses Salz kann also nicht so viel Kohlensäure enthalten, dass diese damit ein Neutralsalz darstellte; die Säure und das Kupferoxyd müssen folglich *gleiche* Mengen Sauerstoff enthalten, und daher 71,7 Th. Oxyd 19,73 Th. Kohlensäure aufnehmen; die übrigen 8,67 Th. sind Wasser, welches 7,5 Th. Sauerstoff enthält. Jene Menge Kupferoxyd enthält aber 14,34 Th. Sauerstoff; der Sauerstoff des Wassers beträgt also halb so viel, als der der Basis. Die geringe Verschiedenheit in dem Resultate des Versuchs muss darin liegen, dass ein kleiner Theil des kohlensauren Kupferoxyds durch die Wärme seines überschüssigen Wassers nicht gehörig beraubt worden ist.

Es ist nämlich bekannt, dass kohlensaures Kupfer, welches in der Kälte niedergeschlagen wird, ein sehr voluminöses Pulver giebt, dessen Farbe bläulichgrün ist. Wird es dagegen in der Siedehitze niedergeschlagen, so erhält man einen schweren, kleinkörnigen und gelblichgrünen Niederschlag. Ich sah diese beiden Niederschläge für verschiedene kohlensaure Verbindungen an, und wollte die kalt gefällte Verbindung sammeln und durch kaltes Wasser auslaugen; sie wurde aber während dieser Arbeit grösstentheils in die schwerere gelblichgrüne verwandelt, und ich konnte sie nie [**303**] im reinen Zustande darstellen. Zufälliger Weise setzte ich ein den Tag vorher niedergeschlagenes kohlensaures Kupferoxyd, welches noch in der Flüssigkeit geblieben war, auf die Sandkapelle; als die Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwichen war, sah ich, wie das zunächst auf dem Boden liegende kohlensaure Kupferoxyd sich

zusammenballte und gelblichgrün wurde, ohne dass sich dabei das geringste Aufbrausen wahrnehmen liess; und dieses erstreckte sich nach und nach aufwärts in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit erwärmte. Diese Veränderung in der Gestalt scheint also keine Veränderung in dem Gehalt an Kohlensäure, sondern nur im Wassergehalt zu sein; ebenso wie das kohlensaure Zinkoxydul in einer Temperatur, welche die Siedehitze des Wassers nicht erreicht, das gebundene Wasser fahren lässt und sich in schwerere Körner zusammenballt, und wie das blaue Kupferhydrat, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, das Wasser verlässt und sich als schwarzes Kupferoxyd absetzt. Auch andere basische Kupfersalze, welche, wenn sie kalt niedergeschlagen werden, leicht und voluminös sind, werden in der Hitze schwerer, und nehmen eine mehr ins Gelbe ziehende Farbe an.

6. Basische salzsaure Salze.

Aus einigen meiner älteren Analysen*) wissen wir, dass die Salzsäure im *basischen salzsauren Kupferoxyd* und im *basischen salzsauren Bleioxydul* viermal so viel Basis als im neutralen Salze sättigt. Da die Salzsäure [**304**] zweimal so viel Sauerstoff als die Basis, von der sie neutralisirt wird, enthalten muss, so beträgt der Sauerstoff der Säure in diesen basischen Salzen nur die *Hälfte* von dem der Basis.

7. Folgerungen.

Ich glaube aus diesen Versuchen über die basischen Salze folgende Schlüsse ziehen zu dürfen.

a) Der Sauerstoff der Säure kann in den basischen Salzen sowohl ein Submultiplum als ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Basis sein.

b) Die Menge von Basis, welche eine gegebene Menge von Säure in einem basischen Salze sättigt, kann von der Basismenge des neutralen Salzes derselben Art ein Multiplum nur nach einer solchen Zahl sein, durch welche zugleich der Sauerstoff der Säure von dem der Basis ein Submultiplum oder ein Multiplum nach einer ganzen Zahl wird. So z. B. kann in den basischen Salzen der Schwefelsäure die Basis nur ein Vielfaches nach 3, 6, 9, nicht aber nach 2, 4, 5, 7, 8 u. s. f. von der Basis des neutralen Salzes sein. Säuren dagegen, deren Sauerstoff in den neutralen Salzen ein 2- 4- 6- 8 faches von dem Sauerstoff der

---

*) *Gilbert's Ann.* Neue Folge B. 7. S. 292 (S. 28 dieser Ausgabe).

Basen ist, können in den basischen Salzen 2, 4, 6, 8, aber nicht 3, 5, 7, 9 u. s. f. Mal so viel Basis als in den neutralen Salzen aufnehmen.

Es ist noch zu untersuchen übrig, ob es ein basisches Salz giebt, in welchem die Basis weniger als verdoppelt gegen die des neutralen Salzes ist; ob [305] es z. B. ein schwefelsaures Salz giebt, worin die Säure zweimal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, oder ein salpetersaures, worin die Säure viermal so viel Sauerstoff als die Basis in sich schliesst.

III. Gesetze für die Bildung der Doppelsalze.

Die Verbindungen, welche in der ersten antiphlogistischen Nomenclatur *dreifache Salze* genannt wurden, hat man in den letzteren Jahren angefangen *Doppelsalze* zu nennen, und zwar, wie es scheint, mit Recht. Sie sind nämlich immer aus zwei neutralen Verbindungen zusammengesetzt, welche man in den meisten Fällen durch Mischung der Auflösungen und gemeinschaftliches Krystallisiren dieser beiden Verbindungen hervorbringen kann.

Diese Doppelsalze können von zwei verschiedenen Gattungen sein: sie sind entweder aus einer Säure und zwei Basen, oder aus zwei Säuren (oder Säure darstellenden Körpern) und einer Basis zusammengesetzt. Von der ersten Gattung kennen wir mehrere Salze, aber von der zweiten sind uns nur sehr wenige, und keins mit hinlänglicher Genauigkeit, bekannt.

1. Doppelsalze aus zwei Basen und einer Säure.

Das Princip der Bildung dieser Doppelsalze ist nicht schwer zu finden, da wir wissen, dass die meisten sauren Salze, wenn man sie mit einer zweiten [306] Basis sättigt, Doppelsalze darstellen, und es seitdem dargethan worden ist, dass jene sauren Salze die doppelte Menge von Säure der neutralen Salze enthalten. Die neue hinzukommende Basis muss folglich die *nämliche Menge Sauerstoff*, als die vorher im Salze gewesene Basis enthalten. So z. B. muss das Natron, das Eisenoxydul oder das Antimoniumoxydul, womit man in den pharmaceutischen Zubereitungen das säuerliche weinsteinsaure Kali neutralisirt (dessen Zusammensetzung aus der S. 178 angeführten Analyse bekannt

ist), eben so viel Sauerstoff enthalten, als das zuvor im Salze vorhandene Kali in sich schloss, weil sie eine *gleiche* Menge Weinsteinsäure als dieses Kali neutralisiren. Dass in diesen Fällen nicht so sehr die Säure das Dasein der Doppelsalze bestimmt, sondern dass dabei die Verwandtschaften der Basen zu einander die wirksamere Rolle spielen, werden wir aus der Analyse des Alauns ersehen; denn dieses Salz lässt sich dadurch, dass man in dem sauren schwefelsauren Kali die freie Säure mit Thonerde sättigt, nicht ohne einen grossen Ueberschuss an schwefelsaurem Kali erhalten. Gewisse Basen geben ferner beinahe mit allen Säuren Doppelsalze, ungeachtet die meisten Säuren mit keiner von diesen Basen ein saures Salz darstellen können. So z. B. giebt das Ammoniak mit Magnesia, mit Mangan-Oxydul, mit Kupferoxyd, mit Zinkoxydul u. s. w. immer Doppelsalze, und wir haben grosse Ursache zu glauben, dass diese Basen unter sich immer das nämliche Verhalten [**307**] beobachten, d. h. in den Doppelsalzen immer *gleiche* Sauerstoffmengen enthalten. Ich werde einige wenige Beispiele von Doppelsalzen der *ersten* Gattung anführen, welche hinreichend sein können, das Gesetz ihrer Bildung ins Licht zu setzen.

Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia.

Es wurden von dem fein gepulverten, in der Sonne getrockneten Salze 10 g in einem gewogenen Platintiegel erhitzt und dann geglüht. Sie gaben dabei genau ein Drittel ihres Gewichts an schwefelsaurer Magnesia; daher die in dem Salze enthaltene Magnesia 11,11 Procent, und der Sauerstoff, den sie in sich schliesst, 4,43 Procent vom Gewicht des ganzen Salzes beträgt (oben S. 166). Ich mischte nun mit diesen 3,334 g schwefelsaurer Magnesia eine Menge schwefelsaures Ammoniak, worin der Sauerstoff des Ammoniaks 0,443 g betragen sollte, welches 4,181 g ausmachte; diese beiden Salze wurden in kochendem Wasser aufgelöst, und in der Sonne auf einer gewogenen Glasschale getrocknet. Ich erhielt 10,006 g wieder. Die schwefelsaure Magnesia hatte also hierbei 2,49 g Wasser aufgenommen, welche 2,2 g Sauerstoff enthalten. Auf 100 Th. des Salzes kommen also 24,9 Th. Wasser, und darin 22 Th. Sauerstoff, also fünfmal so viel, als Sauerstoff in der einen der beiden Basen enthalten ist. Da nun das schwefelsaure Ammoniak eine Menge Krystallwasser enthält, deren Sauerstoff doppelt so viel als der der Basis beträgt, [**308**] so enthält die ganze Wassermenge dieses Salzes siebenmal so viel Sauerstoff, als die eine der beiden

Basen. Die Sauerstoffmengen der vier Körper, welche dieses Salz ausmachen, verhalten sich also wie 1 : 1 : 6 : 7.

Schwefelsaures Ammoniak-Kupferoxyd.

10 g von diesem fein gepulverten und in der Sonne getrockneten Salze wurden in einer kleinen Retorte mit Kalk vermischt, und das Ammoniak wurde, ganz auf die nämliche Weise wie bei dem schwefelsauren Ammoniak, herausgetrieben. Der Apparat hatte dabei 0,827 g an Gewicht verloren. Zehn andere Gramm. in Wasser aufgelöst, wurden mit so viel kohlensaurem Kali, als zur Sättigung der Schwefelsäure ungefähr erforderlich war, gemischt, und dann zum Trocknen abgeraucht. Wieder in Wasser aufgelöst, hinterliessen sie kohlensaures Kupferoxyd. Die Flüssigkeit, welche einen kleinen Ueberschuss an Alkali hatte, fällte ich mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch eine leichte Spur von Kupfer zum Vorschein kam. Das erhaltene geglühte Kupferoxyd wog 2 g. Diese enthalten 0,3932 g Sauerstoff, und dann kommen auf die 0,827 g kaustisches Ammoniak 0,3897 g. Die beiden Basen enthalten also gleiche Theile Sauerstoff. Wenn man nun die zu ihrer Neutralisirung nöthige Menge Schwefelsäure berechnet, so bleibt eine Menge Krystallwasser übrig, welche siebenmal so viel Sauerstoff als jede Basis enthält. In [309] diesem Doppelsalze behält also jedes der beiden Salze die nämliche Menge Krystallwasser, welche demselben ursprünglich angehört, wie man aus den Analysen der einfachen Salze sehen kann. Die Sauerstoffmengen der Bestandtheile verhalten sich hier zu einander wie im vorhergehenden, nämlich 1 : 1 : 6 : 7.

Alaun.

Der Alaun gehört auch zu den Doppelsalzen. Man pflegt ihn fast immer für ein saures Doppelsalz auszugeben, meine Untersuchung dieses zusammengesetzten Salzes scheint aber diese Meinung zu widerlegen.

20 g reiner Alaun wurden in einem Platintiegel über einer Weingeistlampe erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht verloren. Die aufgeschwollene Masse wurde in dem Tiegel zusammengedrückt, und der Tiegel zuletzt bedeckt, damit die Hitze alle Theile des Salzes gleichmässig durchdringen möchte. Er hatte nun 9 g an Gewicht verloren, und ich konnte nicht das geringste Zeichen von verflüchtigter Säure wahrnehmen, welche sich doch durch den Geruch hätte zu erkennen geben müssen. Der Alaun enthält also 45 Proc. Krystallwasser. — Das wasserfreie Salz

wurde wieder in Wasser aufgelöst, welches sehr langsam und nicht ohne Beihilfe der Wärme vor sich ging, und dann mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wog 19,973 g, also bis auf eine Kleinigkeit so viel, als der angewandte [**310**] Alaun. Der krystallisirte Alaun enthält also 34,255 Procent Schwefelsäure.

10 g Alaun wurden in Wasser aufgelöst, und mit Ammoniak in Uebermaass versetzt und digerirt. Die Thonerde, welche sich hierbei ausschied, gut ausgewaschen und gebrannt, betrug 10,67 Procent. Da dieses mit der Angabe des Herrn *Thenard* nicht übereinstimmte, wiederholte ich den Versuch mit 50 g Alaun. Nach dem Filtriren wurde die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Flüssigkeit und das Wasser, womit die Thonerde gewaschen worden war, zur Trockniss abgedampft, und dann wieder in Wasser aufgelöst, wobei noch eine kleine Menge Thonerde erhalten wurde. Die gesammelte und geglühte Erde wog 5,43 g und verlor durch wiederholtes Glühen nichts mehr am Gewicht. Der Alaun enthält also nicht mehr als 10,67 bis 10,86 Procent Thonerde.

10 g Alaun, in Wasser aufgelöst und in einem kleinen gläsernen Kolben mit kohlensaurem Strontion so lange digerirt, als noch ein Aufbrausen entstand, wenn mehr von diesem zugesetzt wurde, und dann mit überschüssig zugesetztem kohlensaurem Strontion gekocht, wurde auf diese Weise ganz ihrer schwefelsauren Thonerde beraubt. Der Niederschlag war nicht, wie man von der Thonerde [**311**] erwarten sollte, aufgequollen, sondern schwer, und liess sich leicht auslaugen. Die durchgeseihte Flüssigkeit war nicht alkalisch, und als ich sie mit Ammoniak versetzte, wurde keine Trübung hervorgebracht. In einem gewogenen Platintiegel zugleich mit dem Waschwasser abgedampft und geglüht, gab sie 1,815 g schwefelsaures Kali, welchem 0,881 g Kali entsprechen.

Da wir gesehen haben, dass die Thonerde bis zu 46,7 Proc. Sauerstoff enthält (S. 170), so ist es unmöglich, dass hier die Basen *gleiche* Theile Sauerstoff enthalten können. Der Alaun ist nach diesen Versuchen folgendermaassen zusammengesetzt:

Schwefelsäure	34,24
Thonerde	10,86
Kali	9,81
Wasser	45,00
	100,00

oder

Schwefelsaure Thonerde	36,45
Schwefelsaures Kali	18,15
Wasser	45,00
	100,00

Nun aber neutralisiren 9,81 Th. Kali 8,37 Th. Schwefelsäure, und es bleiben also für die Thonerde 25,86 Th. Schwefelsäure zurück; die Thonerde sättigt also in dem Alaun dreimal so viel Säure als das Kali (denn 8,37 × 3 = 25,11); die Thonerde muss also auch dreimal so viel Sauerstoff als das Kali enthalten. Nun aber enthalten 9,81 Th. Kali 1,674 Th. Sauerstoff und 10,86 Th. Thonerde 5,077 Th. Sauerstoff, und es ist 1,674 × 3 = 5,022. Die 45 Th. Wasser enthalten 39,71 Th. Sauerstoff, und es ist 5,022 × 8 = 40,17. — Zwar ist diese Analyse nicht in den letzten Zahlen richtig, man sieht aber aus [**312**] ihr doch so viel mit Sicherheit, dass in dem Alaun die Thonerde dreimal so viel Sauerstoff als das Kali enthält, und in ihm haben wir also ein Doppelsalz, in welchem der Sauerstoff der einen Basis ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem der andern Basis ist.

Da das bei dieser Analyse gefundene Verhältniss zwischen der Thonerde und der Schwefelsäure mit dem bei der Analyse der neutralen schwefelsauren Thonerde gefundenen so nahe, als es nur bei diesen Versuchen zu erwarten ist, übereinstimmt, so kann der Alaun nicht ein saures Salz sein, sondern er verdankt seine sauren Eigenschaften dem Thonerdensalze, in welchem die Säure so lose gebunden ist, und welches ohnedem hier in so grossem Verhältniss gegen das Kalisalz gegenwärtig ist, dass es beinahe alle seine äusseren Merkmale dem Doppelsalze eindrückt.

Der Alaun und die übrigen Doppelsalze geben uns interessante Beispiele von Vereinigungen mehrerer oxydirten Körper. Das Kali enthält hier die geringste Menge Sauerstoff, und diese muss also für die Sauerstoffmengen der übrigen Bestandtheile der gemeinschaftliche Divisor sein. Setzen wir den Sauerstoffgehalt des Kali = 1, so ist der der Thonerde = 3, der der Schwefelsäure = 12 und der des Wassers = 24.

Schliesslich muss ich bemerken, dass meine Analyse des Alauns von der der Herren *Thenard* und *Roard* etwas abweicht. Sie fanden im Alaun [**313**] $12\frac{1}{2}$ Procent Thonerde, und dagegen nur 16 Procent schwefelsaures Kali. Sie arbeiteten mit 489 g Alaun, von dem sie 61 bis 62 g Thonerde erhielten; diese mochten im feuchten Zustande wohl das Volumen von 10 Pfund Wasser einnehmen, und also entweder auf einem sehr grossen oder auf mehreren kleinen Filtris aufgenommen werden; in beiden Fällen war die völlige Auslaugung und die Absonderung vom Papiere grossen Schwierigkeiten unterworfen. Auch ist zu

vermuthen, dass die Ausscheidung des schwefelsauren Kali aus der bei dieser Gelegenheit gewonnenen Flüssigkeit durch Zusatz von Kalkerde kein scharfes Resultat geben konnte. Die Verschiedenheit unserer Resultate war daher vielleicht mehr der grösseren oder geringeren Zweckmässigkeit der angewendeten Methoden als dem Experimentator zuzuschreiben. Ueberdies ist es ausgemacht, dass eine zu sehr im Grossen angestellte Analyse niemals ein recht scharfes Resultat geben kann; auch scheinen jene Chemiker hier nicht die äusserste Schärfe beabsichtigt zu haben.

[**314**] Ein basisches Doppelsalz.

Es giebt auch basische Doppelsalze; ich habe bis jetzt aber nur ein einziges untersucht, nämlich die in der Pharmacie unter dem Namen *Cuprum ammoniatum* bekannte Verbindung. Um dieses Salz zu bereiten, löste ich schwefelsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auf, schlug das basische Doppelsalz mit Alkohol nieder, wusch es dann mit Alkohol und trocknete es in der Luft. Es ist sehr schwierig, den Augenblick der völligen Austrocknung genau zu beobachten; denn das Salz zersetzt sich auf der Oberfläche, ehe der Alkohol aus dem Innern verflüchtigt worden ist; es wird dann nach und nach himmelblau und auf dem Rande grün. Es lässt sich daher keine ganz genaue Analyse dieses Salzes erhalten; doch wird es nicht schwer sein, mit Beihilfe der hier entwickelten Gesetze der Verbindungen, die wahre Zusammensetzung desselben aufzufinden, da das Resultat der Analyse nicht sehr weit von der Wahrheit abweichen kann.

Ich entzog einem Antheil dieses Salzes, auf einer erhitzten Sandkapelle, das überschüssige Ammoniak, bis es ganz grau geworden war; es hatte nun 20,33 Procent an Gewicht verloren. Als ich den Versuch in einer kleinen Retorte wiederholte, fand ich, dass sich dabei auch ein wenig Wasser entband. Wenn dieses graue Pulver mit Wasser übergossen wurde, nahm es erst eine hellblaue, und dann, wenn ich es gelind erhitzte, eine [**315**] schwarzbraune Farbe an. Dieses rührte unstreitig daher, dass sich das Salz zersetzte und einen Antheil neutrales schwefelsaures Ammoniakkupfer bildete, wobei erst Kupferhydrat entstand, welches sich dann in der Hitze zerlegte. Die Auflösung hatte eine schwache blaue Farbe und hinterliess 10 Procent schwefelsaures Ammoniak, mit einer kleinen Menge des Doppelsalzes gemischt. Das unaufgelöste, aus schwarz und

grün gemischte Kupferoxyd wog 18,7 Procent. Die erhaltenen Producte wogen also 9 Procent mehr als das angewandte Salz. Dieses hat seinen Grund theils darin, dass das neugebildete schwefelsaure Ammoniak nicht so viel Wasser, als es zum Krystallisiren braucht, in dem basischen Salze vorfindet, wie wir sogleich sehen werden, und daher eine neue Menge Wasser aufnehmen musste, theils darin, dass das zugleich entstehende neue Doppelsalz alles Krystallwasser aus dem zugegossenen Wasser aufnehmen muss.

Um die Bestandtheile dieses Salzes bestimmter auszumitteln, löste ich 5 g davon in Wasser auf, sättigte die Auflösung mit Salzsäure und schlug die Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt nieder. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wog in einem Versuch 4,685, und in einem andern 4,7 g, welchen 32,25 Procent Schwefelsäure entsprechen.

Aus der Flüssigkeit wurde der überschüssig zugesetzte Baryt mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, und dann die filtrirte Auflösung mit [316] kohlensaurem Kali gemischt und zur Trockniss abgedampft. Die wiederaufgelöste Masse hatte einen Ueberschuss an Kali, und gab eine grünliche Auflösung; das Kali wurde mit Salzsäure beinahe gesättigt, und das kohlensaure Kupfer auf ein Filtrum aufgenommen, gewaschen, getrocknet und geglüht. Die noch ein wenig alkalische Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff noch einen kleinen Rückstand von Kupfer, welcher für sich geglüht und mit dem übrigen gewogen, 1,7 g oder 34 Procent Kupferoxyd gab. Wir finden also in diesem Salze das nämliche Verhältniss zwischen der Säure und dem Kupferoxyd, als im neutralen Kupfervitriol, und es verdankt dem Ammoniak ganz und gar seine basischen Eigenschaften. Enthält nun aber dieses Salz eine Menge Ammoniak, welche mit der nämlichen Menge Schwefelsäure für sich ein Neutralsalz darstellen sollte? So glaubte ich anfangs.

Ich mischte, um dieses zu untersuchen, 5 g des nämlichen Salzes, in einer kleinen gewogenen Glasretorte, mit fein geriebenem Kalk, und zerlegte das Salz ganz so, wie ich es bei dem schwefelsauren Ammoniak angeführt habe. Der kleine Apparat hatte 1,32 g an Gewicht verloren, und das Salz muss also 26,4 Procent Ammoniak hergegeben haben. Die nun fehlenden 7,35 Procent müssen Wasser gewesen sein, und das *Cuprum ammoniatum* ist also folgendermaassen zusammengesetzt:

[317]

Schwefelsäure	32,25
Kupferoxyd	34,00
Ammoniak	26,40
Wasser	7,35
	100,00

Diese Menge Kupferoxyd enthält 6,68, und das Wasser 6,5 Th. Sauerstoff, sie stehen also zu einander in diesem Salze in dem nämlichen Verhältnisse, wie im basischen schwefelsauren Kupferoxyd. Das Ammoniak enthält 12,424 Th. Sauerstoff, oder beinahe doppelt so viel als jene Bestandtheile; denn wir haben gesehen, dass es nicht möglich ist, dieses Salz im trockenen Zustande darzustellen, ohne dass es ein wenig von seinem Alkali verloren hat, daher es in dieser Analyse zu gering ausfallen muss.

Es ist einleuchtend, dass hier die beiden Basen zusammengenommen *gleiche* Menge Sauerstoff mit der Schwefelsäure enthalten, nämlich das Kupferoxyd ein Drittel und das Ammoniak zwei Drittel von der Sauerstoffmenge der Säure. Dieses Salz ist also, wenn wir die beiden Basen desselben als eine einzige betrachten, gerade so gebildet, als ein einfaches basisches schwefelsaures Salz nach der Regel sein sollte. Die Sauerstoffmengen in diesem Salze lassen sich folgendermaassen ausdrücken: die des Kupferoxyds = 1, des Wassers = 1, des Ammoniaks = 2 und der Schwefelsäure = 3.

Was für eine Veränderung das *Cuprum ammoniatum* während des Verwitterns leidet, ist nicht so leicht zu sagen. Es scheint jedoch, indem es bei [318] langem Aufbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefässen zu einem himmelblauen Pulver verwittert, die Hälfte des Ammoniaks zu verlieren, da dann die Schwefelsäure zu jeder Basis für sich in dem nämlichen Verhältnisse als im neutralen Salze steht. Durch das Verwittern zu einem grünen Pulver geht noch mehr Ammoniak verloren, und der Rückstand ist eine Mengung von mehr oder weniger (je nachdem das Verwittern in der Hitze oder in der Luft geschehen ist) wasserfreiem neutralem schwefelsaurem Ammoniak mit basischem schwefelsaurem Kupferoxyd. Das durch Verwittern in der Hitze gebildete grüne Pulver verträgt eine etwas erhöhte Temperatur, ohne zerlegt zu werden, entbindet dann aber schweflige Säure, schwefligsaures Ammoniak, Wasser und Stickgas, und in der Retorte bleibt eine geschmolzene schwarzbraune Masse zurück, welche, mit Wasser übergossen,

neutrales schwefelsaures Kupferoxyd und rothes Kupferoxydul giebt.

Es ist wahrscheinlich, dass alle anderen Säuren mit diesen beiden Basen ähnliche Doppelsalze geben können; diese lassen sich aber nicht alle so leicht darstellen, weil sie in Alkohol auflöslicher sind.

Wenn es erlaubt wäre, auf einem einzigen Beispiel ein allgemeines Resultat zu gründen, so würde ich den Satz aufstellen, dass, wenn eine Säure mit zwei Basen übersättigt wird, die beiden Basen zusammengenommen die nämliche Menge Sauerstoff [**319**] enthalten, welche eine einzige Basis, um ein basisches Salz mit der Säure darzustellen, enthalten haben müsste, und dass dabei der Sauerstoff der einen Basis von dem der andern ein Multiplum nach 1, 2, 3 u. s. w. sei.

2. *Doppelsalze aus zwei Säuren, oder Säure vorstellenden Körpern, und aus einer Basis.*

Diese Salze sind wenig untersucht, und ihre Anzahl scheint sehr gering zu sein. Die einzigen einigermaassen bewährten Beispiele geben uns die Verbindungen einer Basis mit Schwefel und Schwefelwasserstoff, und mit Schwefel und schwefliger Säure. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei die beiden elektro-positiven Körper den elektro-negativen so unter sich theilen, dass sie entweder davon jeder gleiche Theile, oder der eine 2, 3, 4 u. s. f. Mal so viel als der andere aufnehmen.

Ich habe in der ersten Fortsetzung meiner Abhandlung, bei Untersuchung des Verhaltens des Sauerstoffs der Säuren zu dem der Basen, ein Doppelsalz erwähnt [*Ann.* N. F. B. S. S. 209 f., S. 117 dieser Ausgabe], welches aus Salpetersäure, Arseniksäure und Bleioxydul zusammengesetzt ist. Als ich dieses Salz analysiren wollte, fand ich die Bestandtheile desselben unbestimmt variirend, je nachdem die Mutterlauge, woraus es anschoss, mehr oder weniger concentrirt war. Da es überdies durch Auflösung in Wasser zersetzt wird, so scheint es nicht als ein Doppelsalz angesehen werden zu können, und ist vielleicht nur [**320**] eine innige Vermengung der Krystalltheile des salpetersauren mit denen des arseniksauren Bleioxyduls.

Ich kann hiervon ein anderes Beispiel anführen. Ich hatte Auflösungen von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Eisenoxyd gemischt und eingeengt, und liess sie krystallisiren. Das erhaltene Salz war in Würfeln angeschossen und hatte eine

schöne rubinrothe Farbe; bei der Analyse fand ich darin nur $1\frac{3}{4}$ Procent Eisenoxyd. Wenn es in Wasser aufgelöst wurde, verlor es die Farbe, und ich erhielt aus dieser Auflösung erst ein beinahe ungefärbtes, dann ein schwach rothgelbes Salz, welches an verschiedenen Stellen gar nicht, an anderen ungleich stark, doch auch da nur rothgelb gefärbt war. Diese dreifache Verbindung ist also mehr für ein Gemisch als für ein Doppelsalz zu nehmen.

IV. Allgemeine Uebersicht der Resultate meiner Versuche, welche in diesen verschiedenen Abhandlungen beschrieben sind.

1.

Wenn zwei Körper, welche wir jetzt für einfach halten, sich in mehreren Verhältnissen vereinigen können, so sind diese Verhältnisse, wenn die Menge des negativ-elektrischen Körpers unverändert bleibt, Multipla nach $1\frac{1}{2}$, 2. 4 u. s. f. von dem kleinsten Verhältnisse, in welchem der [321] *positiv-elektrische Körper mit dem negativ-elektrischen verbunden sein kann.*

Es deuten aber mehrere Erscheinungen darauf, dass das Multiplum nach $1\frac{1}{2}$ nur scheinbar ist, und daraus folgt, dass die Verbindung, [322] *nach welcher er als Multiplum berechnet worden, nicht das wahre Minimum der Verbindung darstellt; sondern dass andere niedrigere Verhältnisse vorhanden sind, nach welchen es ein Multiplum nach 6, 12, 18 u. s. w. sein kann.* So z. B. enthält die Arseniksäure $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als die arsenige Säure; allein das schwarze Arsenikoxyd, welches durch Oxydirung des metallischen Arseniks in der Luft entsteht, enthält nur ein Viertel so viel Sauerstoff als die arsenige Säure, und daher ist der Sauerstoff dieser ein Multiplum nach 4, und also der Sauerstoff der Arseniksäure ein Multiplum nach 6 von der Sauerstoffmenge des Arsenikoxyds. Ich habe gezeigt, wie dieses sich auch auf die Säuren des Schwefels anwenden lässt.

Die bis jetzt gefundenen Progressionen sind Multipla nach geraden Zahlen. Die einzige Ausnahme ist die Progression für die Oxyde des Ammoniums, welche, wenn wir von der Möglichkeit absehen, dass der Wasserstoff auch ein Ammoniumoxyd

sein kann, auf folgende unregelmässige Weise fortschreiten würde: 1, $1\frac{1}{2}$, 3, $4\frac{1}{2}$, 6, $7\frac{1}{2}$ *), wenn wir nämlich die in dem Ammoniak enthaltene Sauerstoffmenge gleich 1 setzen. Wir sehen hieraus, dass diese Progressionsreihe nicht von dem wahren Minimum der Verbindung ausgegangen sein kann, und dass es niedrigere Oxydationsstufen des Ammoniums, als den Stickstoff, geben muss, unter denen sich auch [**323**] der Wasserstoff nach aller Wahrscheinlichkeit befindet. Ist dann der Sauerstoff des Stickstoffs von dem des Wasserstoffs ein Multiplum nach 6, 12 oder 18, so wird die angeführte Progressionsreihe ganz regelmässig. Noch muss ich bemerken, dass diese Reihe von dem Punkte an, wo das Ammonium seine ursprüngliche elektrochemische Modification, um den Stickstoff zu bilden, verändert, mit grösseren Multiplicatoren fortgeht.

Die Verhältnisse, welche man in zusammengesetzteren Körpern zwischen den Bestandtheilen antrifft, sind alle mit diesen für die einfacheren Verbindungen geltenden Gesetzen übereinstimmend; z. B. das Verhalten des Schwefels zum Eisen in den schwefelsauren Eisensalzen.

2.

Wenn sich zwei oxydirte Körper vereinigen, so lässt sich das Verhältniss unter ihnen am leichtesten nach dem Sauerstoff bestimmen, indem der Sauerstoff des einen dem des andern entweder gleich, oder davon ein Multiplum nach einer ganzen Zahl ist.

Zu diesen Verbindungen gehören:

a) *Salze*, oder *Verbindungen von Säuren mit Basen.* In den *neutralen Salzen* ist der Sauerstoff der Säure von dem der Basis ein Multiplum nach 2, 3 etc. bis 8. In den *sauren Salzen* kann es noch höher gehen. In den *basischen Salzen* ist der Sauerstoff der Säure zuweilen ein Multiplum [**324**] von dem der Basis, zuweilen demselben in Menge gleich, und nicht selten auch ein Submultiplum desselben nach einer ganzen Zahl.

b) *Hydrate*, oder *Verbindungen des Wassers: Erstens: mit Säuren.* In diesen spielt das Wasser ganz die Rolle einer Basis; die Säure nimmt davon zur Sättigung eine Menge auf, welche genau so viel Sauerstoff als eine Salzbasis enthält, von der diese Menge Säure gesättigt wird. Das mit der Säure auf

*) Vgl. Erste Fortsetz. *Annal.* N. F. B. 8. S. 186 (S. 103 dieser Ausgabe).

diese Weise verbundene Wasser ist ganz von dem Krystallwasser einiger krystallisirenden Säuren verschieden.

Zweitens: mit Salzbasen. Das Wasser spielt hier in so fern die Rolle einer Säure, als es ihre Stelle vertritt, enthält aber nur gleiche Theile Sauerstoff mit der Basis, oder ist zuweilen ein Submultiplum vom Sauerstoff der Basis. Das Krystallwasser in einigen krystallisirenden Hydraten ist ganz von dem mit der Basis, in der Stelle einer Säure verbundenen, verschieden.

c) *Verbindungen von Alkalien, Erden und Metalloxyden, zwei und zwei untereinander.* Obgleich unter meinen Versuchen kein Beispiel einer solchen Verbindung vorkommt, so lässt sich doch aus den angeführten schliessen, dass auch sie hierher gehören müssen. Denn ob wir die Oxyde von Chromium, Molybdän, Wolframium, Tantalum, [**325**] Zinn u. s. w. Säure oder Oxyde nennen, muss für die Regel gleichgültig sein, und was in diesem Fall für das eine Oxyd als Gesetz gilt, muss auch für das andere gelten. Da überdies solche Verbindungen zweier Basen miteinander den Doppelsalzen mit zweifacher Basis zum Grunde liegen, und da wir in diesen Salzen die hier angeführte Gesetzmässigkeit wiederfinden, so kann dieses als bewiesen angesehen werden.

Verbindungen von zwei Säuren gehören ebenfalls hierher, z. B. die Flusssäure und Boraxsäure, wobei es wahrscheinlich ist, dass die schwächere Säure die Stelle der Basis vertritt.

3.

Wenn sich drei oder mehrere oxydirte Körper miteinander vereinigen, so ist der Sauerstoff desjenigen Körpers, der davon am wenigsten enthält, ein gemeinschaftlicher Divisor für die Sauerstoffgehalte der übrigen [oder vielmehr ein *aliquoter Theil* derselben], *welche also von dieser geringsten Menge Multipla nach ganzen Zahlen sind.*

Hierher gehören:

a) *Krystallwasser enthaltende Salze.* In den *Neutralsalzen* enthält das Krystallwasser 1, 2, 3, 4, 5 etc., seltener nur $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ etc. Mal, so viel Sauerstoff als die Basis. In *basischen Salzen*, in welchen der Sauerstoff der Säure ein Submultiplum von dem der Basis ist, enthält das Krystallwasser den [**326**] Sauerstoff in einem solchen Verhältnisse, dass er ein Multiplum sowohl von dem Sauerstoff der Basis als von dem der Säure ausmacht.

b) *Doppelsalze.* Beispiele von solchen, worin der Sauerstoff

der einen Basis dem der anderen gleich, oder davon ein Multiplum nach einer ganzen Zahl ist, geben, ersteres die Doppelsalze aus Ammoniak und Magnesia, letzteres der Alaun. Wenn ein solches Salz zugleich Krystallwasser enthält, so ist es eine Verbindung von vier oxydirten Körpern, von dem Wasser, der Säure und den zwei Basen. Der Sauerstoff desjenigen Bestandtheiles, welcher am wenigsten davon enthält, ist ein gemeinschaftlicher Divisor nach einer ganzen Zahl [d. h. ein aliquoter Theil] der Sauerstoffgehalte der übrigen, wie wir im Alaun gesehen haben, wo der Sauerstoff des Kalis in der Thonerde dreimal, in der Schwefelsäure zwölfmal und in dem Wasser 24 Mal enthalten ist.

c) *Zusammensetzungen aus mehreren Alkalien, Erden und Metalloxyden*, wozu die *krystallisirten Mineralien* gehören. Obgleich wir zu der Anwendung der Regel auf die krystallisirten Mineralien durch keinen Versuch in diesen Abhandlungen berechtigt sind, lässt sich doch die Richtigkeit derselben nicht bezweifeln; denn warum sollte der Marmor, der Flussspath, der Schwerspath u. m. nach einer Regel gebildet sein, welche für andere Mineralien nicht geltend wäre? Dieses lässt sich nicht wohl denken.

[**327**] Auf der anderen Seite wird diese Regel der *Mineralogie* gewissermaassen eine mathematische Grundlage verschaffen, und den Chemikern, welche sich mit Mineralanalysen beschäftigen, ein Prüfungsmittel an die Hand geben, sich zu überzeugen, in wie fern ihre Analysen richtig sind; indess ohne ein solches Mittel diese Analysen nimmer zu gehöriger Genauigkeit gebracht werden können. Zwar werden uns nach diesen Ansichten die grösste Zahl solcher Analysen, selbst von unsern grössten Meistern, nur als Näherungen erscheinen, die in mehreren Fällen vielleicht nicht einmal der Richtigkeit nahe kommen; dieses ist aber der gewöhnliche Gang der menschlichen Arbeiten. Seit *Bergmann*'s für seine Zeit so meisterhaften Analysen der Salze sind kaum 30 Jahre verflossen, und schon können manche derselben kaum noch für Näherungen gelten. Auch die von mir mit grosser Sorgfalt und mit der grössten mir möglichen Genauigkeit gemachten Zahlenbestimmungen der Mischungsverhältnisse der Körper, welche ich in dieser Abhandlung bekannt gemacht habe, werden den zukünftigen Zeiten gewiss nicht Genüge leisten, und man wird sie mit Hilfe der hier entwickelten Gesetze berichtigen und den wahren Verhältnissen näher führen. Doch habe ich das Zutrauen, dass unsere Nachfolger mir die Unvoll-

kommenheiten in meinen Versuchen zu Gute halten werden; wie denn auch die Chemie bei ihren gegenwärtigen Fortschritten des Vielen von *Klaproth*, *Vauquelin* und einigen anderen [328] geleisteten immer noch mit der grössten Hochschätzung gedenken wird, wenn auch die meisten ihrer Analysen sie nicht mehr befriedigen, und zu ihren Forschungen nicht mehr ausreichen können.

4.

Wenn sich endlich mehrere verbrennliche Körper, die für uns einfach sind, miteinander vereinigen, so werden die Proportionen, nach welchen diese Verbindungen möglich sind, durch die Capacität dieser Körper für Sauerstoff bestimmt. indem die Verbindungen so vor sich gehen, dass, wenn man sie bis zu einem gewissen Grade oxydirt, der Sauerstoff, welchen der eine aufnimmt, ein Multiplum nach 1, 2, 3 etc. von dem ist, welcher von dem anderen gebunden wird. So z. B. verbinden sich Schwefel, Phosphor und Arsenik mit den Metallen nach einem solchen Verhältniss, dass daraus durch Oxydirung ein Salz entsteht, oder wenigstens der Regel nach möglich ist.

Das Nämliche gilt auch für andere Metallverbindungen, welche durch eine chemische Erscheinung, z. B. die Krystallisation, die Hitze u. s. f. von den zusammengeschmolzenen Mischungen abgesondert werden, z. B. für die krystallisirten Amalgame, die krystallisirten Legirungen, welche zuweilen beim Reinigen anderer Metalle durch Saigern gewonnen werden u. s. w.*) Wenn eine Verbindung [329] aus zwei Metallen, welche beide durchs Oxydiren zu Salzbasen werden, entsteht, so nehmen sie gewöhnlich beim Oxyduliren gleiche Theile Sauerstoff auf. Der Dianenbaum giebt davon ein leicht zu untersuchendes Beispiel. Wenn die Verbindung aus mehreren Metallen zusammengesetzt ist, so können die Multiplicatoren bisweilen sehr gross sein**).

---

*) Die nach fast allen Verhältnissen erfolgende Vereinigung der Metalle miteinander beim Zusammenschmelzen ist mit der Auflösung der Salze in Wasser analog; diese lässt sich in beinahe allen Verhältnissen bewirken; wenn aber das Salz krystallisirt, entsteht eine bestimmte gesetzmässige Verbindung des Salzes mit dem Wasser. So auch, wenn aus einer Mischung von Metallen durch Erniedrigung der Temperatur krystallinische Legirungen entstehen, von welchen man die noch flüssige Mischung abgiessen kann, ist das Krystallisirte eine feste und bestimmte Verbindung.

**) Ich habe neuerlich einige Versuche angestellt, welche diesen Gegenstand betreffen, sie sind aber noch nicht zahlreich genug, und

Die Verbindungen etlicher brennbarer Körper mit Oxyden z. B. des Schwefels, des Schwefelwasserstoffs, des Boraciums, des Tellurwasserstoffs mit Alkalien und alkalischen Erden) gehorchen dem nämlichen Gesetze, als ob sie mit dem metallischen Radikal der Alkalien oder Erden ohne Sauerstoff verbunden würden, oder als ob sie, mit Sauerstoff vereinigt, als Säuren und Oxyde mit dem Alkali oder der Erde selbst in Verbindung träten.

[330] Wir sind in diesen wenigen Zeilen den Bau der ganzen unorganischen Natur durchlaufen, und haben gesehen, wie er sich auf einige höchst einfache Principien zurückbringen lässt. Der Sauerstoff, der einzige absolute elektro-positive Körper in der ganzen Natur, ist überall der Maassstab, nach welchem die Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen jeder Verbindung gemessen werden können. Auf diesem gemeinschaftlichen Maassstab beruht der Grund, warum zusammengesetzte Körper, wenn sie sich wechselseitig zerlegen, nie, oder doch nur höchst selten, ein Atom eines ihrer Bestandtheile in freien Zustand versetzen, und warum z. B. die Neutralsalze einander zersetzen, ohne ihre Neutralität zu stören, warum die Schwefelmetalle das Wasser zerlegen, ohne dass Wasserstoff frei wird, und dergleichen mehr.

Wie sehr die Chemie durch eine solche Zurückführung auf mathematische Principien an wissenschaftlichem Werth gewinnt, brauche ich hier wohl nicht erst zu erörtern. Doch ist dieses immer nur ein sehr kleiner Schritt zur mathematischen Vervollkommnung der Wissenschaft, und es bedarf des vereinigten und kraftvollen Strebens aller Chemiker nach diesem hohen Ziel, um uns demselben allmählich näher zu bringen.

---

es ist beinahe immer ausserordentlich schwierig, diese Verbindungen in einem reinen Zustande zu erhalten, weshalb ich es noch aufschiebe, diese Versuche mitzutheilen.

Anmerkungen.

Die Reihe von Abhandlungen, welche *Berzelius* unter dem Titel: »Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind«, zunächst in der fünften Reihe der »Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, af *Hisinger* och *Berzelius*, Stockholm 1810, sodann in deutscher Sprache und in erweiterter Gestalt in *Gilbert's* Annalen der Physik veröffentlicht hat, bilden die experimentelle Grundlage der Lehre von den Verbindungsgewichten, und somit die Grundlage unserer allgemeinen Kenntnisse über die Massenverhältnisse chemischer Verbindungen. Sie sind nicht nur als die erste genaue Bearbeitung dieser überaus wichtigen Frage von grundlegender Bedeutung, sondern haben auch in Bezug auf die Methodik dieses Problems überall vorbildlich gewirkt, indem in ihnen sich Versuchsgänge und Ueberlegungen niedergelegt finden, an welchen von den späteren Forschern wenig zu ändern gewesen ist.

Auch in Bezug auf die Art und Weise, wie derartige Versuche auszuführen sind, müssen diese Arbeiten als Vorbilder betrachtet werden. Im Gegensatze zu seinen unmittelbaren Vorgängern auf dem Gebiete, *J. B. Richter*, dem Entdecker des Gesetzes der Verbindungsgewichte, und *John Dalton*, dem Entdecker des Gesetzes von den multiplen Proportionen, welche beide weit mehr durch die Schärfe und Weite ihres theoretischen Blickes und die Kühnheit, mit welcher sie auf Grund der ihnen bekannten Thatsachen ihre weittragenden Schlüsse zu ziehen wagten, als durch Sorgfalt und Genauigkeit in der Ausführung ihrer Versuche sich auszeichneten, hat *Berzelius* mit seiner Fähigkeit, mittelst einfacher und unvollkommener Hilfsmittel zu merkwürdig genauen Ergebnissen zu gelangen, die unermüdlichste Geduld in der Wiederholung und eine angemessene wissenschaftliche Vorsicht in der Benutzung seiner Versuche verbunden.

Der Art der Arbeiten, deren erste Proben in diesen Abhandlungen gegeben sind, ist er durch sein langes wissenschaftliches Leben hindurch treu geblieben, und immer wieder sehen wir ihn auf diese Bestimmungen zurückkommen, so wie der Fortschritt der wissenschaftlichen Technik, oder die Erfordernisse theoretischer Entwickelungen eine grössere Genauigkeit derselben ermöglichen oder erfordern.

Die hier wiedergegebenen Abhandlungen stellen, wie erwähnt, *Berzelius*' erste systematische Bearbeitung des allgemeinen Problems der Verbindungsgewichte dar und umfassen die in den Jahren 1811 und 1812 veröffentlichten Theile derselben. Zu denselben hat *Berzelius* später eine Reihe von Nachträgen veröffentlicht, und er hat in der Folge, wie erwähnt, sein ganzes Leben hindurch an der Verbesserung seiner Ergebnisse gearbeitet. Es war daher nöthig, da dieses gesammte Material nicht wohl wieder abgedruckt werden konnte, einigermaassen willkürlich den Umfang der Wiedergabe zu bestimmen. Der Herausgeber hat geglaubt, diesen Umfang eher etwas zu reichlich als zu dürftig bemessen zu sollen, und daher vier unter dem gleichen Gesammttitel: Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind erschienene Abhandlungen, nämlich die Hauptabhandlung (*Gilb. Ann.* **37**, 249—334 und 415—472. 1811), sowie die drei »Fortsetzungen« derselben, *Gilb.* **38**, 161 bis 226. 1811, *Gilb.* **40**, 162—208 und *Gilb.* **40**, 235—330. 1812, in dieser Ausgabe vereinigt. Dieses Verfahren empfahl sich um so mehr, als die dritte Fortsetzung mit einer »Allgemeinen Uebersicht der Resultate meiner Versuche, welche in diesen verschiedenen Abhandlungen niedergelegt sind«, schliesst, und somit auch eine formelle Abrundung der Ausgabe ermöglicht.

Der Text ist wörtlich abgedruckt, soweit er von *Berzelius* herrührt. dagegen sind die vom Herausgeber der Annalen *Gilbert* beigefügten Bemerkungen, welche den zeitgenössischen Lesern das Verständniss zu erleichtern bestimmt waren, oder redactionellen Zwecken dienten, als unwesentlich fortgelassen worden. Die in eckigen Klammern beigefügten Seitenzahlen beziehen sich auf den Text in den »Annalen der Physik«.

1) *Zu Seite* 7. Das richtige Verhältniss ist 7,733 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Blei, statt der von *Berzelius* gefundenen Zahl 7,75 bis 7,80. Man kann nicht umhin, die Genauigkeit zu be-

wundern, die *Berzelius* zu einer Zeit zu erreichen wusste, in welcher die Technik der quantitativen Analyse erst zu schaffen war.

(2) *Zu Seite 9.* Im Original steht irrig »schwefligsaures Gas« statt »Schwefeldampf«, welches letztere Wort nach dem Zusammenhange des Textes das einzig richtige sein kann.

(3) *Zu Seite 11.* Diese scharfsinnige Versuchsanordnung, durch welche die Gleichheit des Verhältnisses zwischen Schwefel und Blei im Bleisulfid und im Bleisulfat weit genauer nachgewiesen werden kann, als durch unmittelbare Analysen, ist im Princip dieselbe, durch welche später *Stas* die Constanz der relativen Verbindungsgewichte mit einer Genauigkeit erweisen konnte, die sich der der schärfsten astronomischen Messungen an die Seite stellt.

(4) *Zu Seite 13.* Die richtige Zusammensetzung ist:

		(*Berzelius*)
Schwefel	100,00	100,00
Sauerstoff	149,70	146,43

(5) *Zu Seite 16.* Die richtigen Verhältnisse sind:

		(*Berzelius*)
Kohlensäure	100	100
Baryt	348	363
Schwefelsäure	100	100
Baryt	191	194

Nachdem diese Beispiele genügend die Grenzen bezeichnen, innerhalb deren die Fehler dieser ersten Bestimmungen *Berzelius'* sich bewegen, werden weiterhin die entsprechenden Rechnungen, die ja Jedermann zugänglich sind, nicht mehr im Einzelnen aufgeführt werden, besondere Fälle ausgenommen.

(6) *Zu Seite 19.* Dieser Versuch ist ein weiteres Beispiel desselben überaus fruchtbaren Gedankens, auf welchen in der Anmerkung (3) hingewiesen wurde.

(7) *Zu Seite 21.* Im Original steht wieder irrthümlich »schwefligsaurem Gas« statt »Schwefeldampf«. Vgl. Anmerkung (2).

(8) *Zu Seite 21.* Diese Berechnung dürfte der erste Vergleich zwischen dem Volum einer festen Verbindung und der Summe der Volume ihrer Bestandtheile sein. Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf die Annahme von der materiellen Natur der Wärme und des Lichtes, welche sich in den Poren der Stoffe

befinden, und bei der Compression aus denselben ausgepresst werden sollten.

(9) *Zu Seite 24.* Auch hier ist auf die sinnreiche Weise aufmerksam zu machen, mittelst deren eine auf unmittelbarem Wege zu jener Zeit nur schwierig zu lösende Aufgabe indirect völlig befriedigend erledigt wird.

(10) *Zu Seite 26.* Nach der von *Lavoisier* aufgestellten, von *Berzelius* angenommenen Auffassungsweise bestehen die Salze aus Verbindungen von Metalloxyden (den Basen) mit Oxyden nicht metallischer Elemente (den Säuren). Dementsprechend nimmt *Berzelius* in der Salzsäure die Gegenwart von Sauerstoff an, und ebenso im wasserfreien salzsauren Baryt (dem Chlorbaryum). Das Gewicht der hypothetischen »wasserfreien Salzsäure« in letzterem Salze ist demnach gleich dem Unterschiede des Gesammtgewichts und des im Salze vorausgesetzten Baryumoxyds. In unserer Ausdrucksweise ist also das Aequivalentgewicht der hypothetischen wasserfreien Salzsäure gleich dem Aequivalentgewicht des Chlors, 35,453 minus dem Aequivalentgewicht des Sauerstoffs, 8,000, also 27,453, und dieses ist im wasserfreien salzsauren Baryt mit einem Aequivalent Baryumoxyd, $\frac{1}{2}$ (137,04 + 16) = 76,52, vereinigt angenommen. Darnach ergiebt sich folgender Vergleich

		(*Berzelius*)
Salzsäure	100	100
Baryt	278,7	288,4

Es ist also hier durch die Häufung der Versuchsfehler eine ziemlich bedeutende Abweichung entstanden. Auf diese ist die S. 31 von *Berzelius* erörterte Anomalie zurückzuführen.

(11) *Zu Seite 31.* Siehe den Schluss der vorigen Anmerkung.

(12) *Zu Seite 53.* Die von S. 49 bis 54 mitgetheilten genaueren Bestimmungen seien nachstehend mit den jetzt gültigen Werthen verglichen:

		(*Berzelius*)
Schwefel	100	100
Blei	645,3	648,5
Sauerstoff	100,0	100,0
Blei	1293,2	1298,7
Schwefelsäure	100	100
Bleioxyd	278,4	279

Man sieht, dass die Zahlen schon bedeutend richtiger geworden sind; die Abweichungen sind überall geringer als ein halbes Procent.

([13]) *Zu Seite 64.* Vergl. die Anmerkung ([10]).

([14]) *Zu Seite 73.* Die Annahme des Wassergehaltes im Salmiak rührt von den in der Anmerkung ([10]) erwähnten unrichtigen Voraussetzungen her. Für die »Salzsäure« des Salmiaks ist von *Berzelius* in derselben Weise wie beim Chlorbaryum das Gewicht des Chlors, vermindert um das der äquivalenten Menge Sauerstoff in Rechnung gebracht worden; »ätzendes Ammoniak« ist NH^3 und unter »Wasser« erscheint jenes vorausgesetzte Sauerstoffäquivalent plus dem einen Atom Wasserstoff des Ammoniums. Es muss somit »Salzsäure« plus »Wasser« in *Berzelius*, Analyse dem Chlor plus einem Atom Wasserstoff des Salmiaks entsprechen. In der That steht $H + Cl = 36{,}453$ zu $NH^3 = 17{,}041$ in dem Verhältniss 0,4675, während sich dasselbe aus *Berzelius*' Zahlen als $49{,}55 + 18{,}5$ zu 31,95 gleich 0,4696, also nur um 0,4 Procent fehlerhaft ergiebt.

([15]) *Zu Seite 74.* Es handelt sich bei den Versuchen *Davy's* um die Bildung von Kaliumamid, NH^2K, und nicht um die vorausgesetzte Oxydation des Kaliums durch Ammoniakgas.

([16]) *Zu Seite 79.* Im Original steht irrthümlich »Kieselbasis« statt »Kalibasis«.

([17]) *Zu Seite 79.* Diese Annahme über die Zusammensetzung des »oxygenirt salzsauren Gases«, d. h. des Chlors beruht gleichfalls auf der in der Anmerkung ([10]) charakterisirten irrthümlichen Voraussetzung.

([18]) *Zu Seite 80.* Trotz des ungemein sinnreichen experimentellen Gedankens entfernt sich das von *Berzelius* erhaltene Ergebniss ebenso weit von der Wahrheit wie die Versuche von *Biot* und *Arago*.

([19]) *Zu Seite 85.* Die »schwefelhaltige Salzsäure« ist Schwefelchlorür, S^2Cl^2.

([20]) *Zu Seite 89.* Es ist hier wieder zu erinnern, dass nach *Berzelius*' Auffassung als Bestandtheile der Salze Metalloxyd und Säureanhydrid aufzufassen waren. Es ist lehrreich, in den folgenden Darlegungen die Schwierigkeiten zu erkennen, in welche sich *Berzelius* durch die unberechtigte Verallgemeinerung der in vielen Fällen ganz richtigen Regel verwickelt. Der von *Lavoisier* veranlasste Irrthum, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten müssten, übt hier seine schädlichen Folgen um so unwiderstehlicher aus, als er zu jener Zeit noch ein unbezweifeltes

»selbstverständliches« Dogma war. Vergl. insbesondere S. 96 und ff.

(21) *Zu Seite 97, Anmerkung.* Gegenwärtig ist die entgegengesetzte Bezeichnungsweise im Gebrauch, indem die am positiven Pole sich ansammelnden Körper negativ genannt werden, und umgekehrt. Man vergleiche die folgende Anmerkung S. 98. Rationeller sind die später von Faraday eingeführten Namen Kation und Anion.

(22) *Zu Seite 101.* Auch diese Erörterungen beruhen auf unzulässigen Verallgemeinerungen, und die hier zu Tage tretenden Irrthümer sind um so lehrreicher, als sich selbst ein so nüchtern-kritischer Kopf wie *Berzelius* ihrem Einflusse nicht zu entziehen vermochte.

(23) *Zu Seite 103, Anmerkung.* Diese Substanz ist Kaliumamid, NH^2K.

(24) *Zu Seite 108, Anmerkung.* Während die Darlegungen im Text gegenwärtig als unbegründete Speculationen erklärt werden müssen, welche nicht die Zusammenfassungen der Thatsachen bezwecken, sondern die Beseitigung der offenbaren Widersprüche zwischen den älteren Hypothesen und den Thatsachen, tritt an dieser Stelle eine merkwürdige Vorausnahme des *Faraday*'schen Gesetzes auf. In der That ist der hier hervorgehobene Umstand, dass bei allen Salzbildungen und -umsetzungen keine freie Elektricität auftritt, ein Beweis dafür, dass mit chemisch äquivalenten Mengen der Bestandtheile der verschiedenen Salze gleich grosse Elektricitätsmengen verbunden sein müssen. Freilich fehlt *Berzelius* noch die Möglichkeit des scharfen Ausspruches dieses Gesetzes, da zu seiner Zeit der Unterschied zwischen Elektricitätsmenge und Spannung noch nicht klar ausgebildet war.

(25) *Zu Seite 111.* Diese Zahl ist fehlerhaft und muss $2^1/_2$ heissen. Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten berichtigt *Berzelius* selbst seinen Fehler.

(26) *Zu Seite 117.* Auch hier liegen später berichtigte Irrthümer vor.

(27) *Zu Seite 121.* Scheliumsäure ist Wolframsäure nach dem Namen Scheel des Wolframminerals.

(28) *Zu Seite 122.* Diese Darlegungen, welche sich auf eine experimentell völlig richtige Grundlage stützen, was die Analyse der fraglichen Stoffe anlangt, sind weitere, durch die in Anm. 20 erwähnte falsche Voraussetzung vom nothwendigen Sauerstoff-

gehalt aller Säuren veranlasste Irrthümer. Die »überoxygenirte Salzsäure« ist Chlor, die »überoxygenirt salzsauren Salze« sind die Chlorate oder chlorsauren Salze.

([29]) *Zu Seite 125—127.* Die in dem »Resultat« niedergelegten Verallgemeinerungen von *Berzelius* erster und zweiter Reihe der Experimentalforschungen über die bestimmten Verhältnisse sind gegenwärtig weder als vollständig, noch als allgemeingültig anzuerkennen, so richtig auch die beobachteten Thatsachen sind. Es sind vielmehr Einzelfälle (zum Theil mit unnöthigen Einschränkungen) des allgemeinen Gesetzes, welches gegenwärtig als das Gesetz der Verbindungsgewichte bezeichnet wird, und sich am kürzesten in der Gestalt aussprechen lässt: Die Elemente verbinden sich nur nach Maassgabe bestimmter, individueller Mengen oder deren rationaler Multiplen. Der von *Berzelius* zwischen anorganischen und organischen Verbindungen aufgestellte Unterschied ist gleichfalls nicht zutreffend; der Behauptung liegt aber insofern eine richtige Beobachtung zu Grunde, als die bekanntesten anorganischen Verbindungen ganz vorwiegend nach dem Typus der Salze oder Elektrolyte zusammengesetzt sind, während bei den organischen Verbindungen dieser Typus eine verhältnissmässig untergeordnete Rolle spielt.

([30]) *Zu Seite 133.* Die von S. 128 ab mitgetheilten Analysen sind wie immer von ganz bemerkenswerther Genauigkeit, und der Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung der Salpetersäure (N^2O^5) und der Nitrate, in welchen *Berzelius* hier verfällt, rührt von der auf S. 130 benutzten ganz falschen Annahme nach *Gay-Lussac* her, dass in der Salpetersäure auf 100 Volumtheile Stickstoff 200 Volumtheile Sauerstoff enthalten seien. Da das Stickstoffhyperoxyd, welchem diese Zusammensetzung zukommt, von Wasser unter Bildung von Salpetersäure (neben salpetriger Säure) verschluckt wird, ist diese Verwechselung zu jener Zeit erklärlich.

([31]) *Zu Seite 156.* Die Ansicht *Davy's*, auf welche *Berzelius* hier anspielt, ist im wesentlichen die gegenwärtig gültige: dass nämlich die »salzsauren Salze« Verbindungen von Metall mit Chlor, welches *Davy* im Gegensatz zu *Berzelius* als einen elementaren Stoff ansah, sind, dass somit die Salzsäure eine sauerstofffreie Verbindung von Chlor mit Wasserstoff ist, und dass nach dieser Analogie die Sauerstoffsäuren und ihre Salze als Verbindungen, von Metallen oder Wasserstoff mit zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radikalen anzusehen sind. Es ist

lehrreich, zu sehen, mit welchem Vertrauen in die Richtigkeit seiner Erwägungen *Berzelius* gegen diese gegenwärtig allgemein angenommene Auffassung polemisirt. Die weiter auf S. 156 behauptete Unmöglichkeit, die wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure herzustellen, ist inzwischen längst von der Erfahrung widerlegt worden.

(32) *Zu Seite 168* und *169*. Auf diese merkwürdige Vorausnahme von Forschungen, deren erfolgreiche Ausführung mehr als ein halbes Jahrhundert später erfolgt ist, sei hier noch besonders hingewiesen.

W. Ostwald.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Nr. 23. **W. Hittorf,** Abhandlgen üb. d. Wanderungen der Jonen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Theil. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. (142 S.) ℳ 1.50.

» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 3. u. 4. Tag mit 90 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von

